

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

J. MANTA

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE : Empêchement stérique et isomerie cis trans dans la série cinnamique.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 Juillet 1927 devant la Commission d'examen



Président	MM. A. GUNTZ
Examineurs . . . }	G. VAVON
	A. TRAVERS



NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1927



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

J. MANTA

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE : Empêchement stérique et isomerie cis trans dans la série cinnamique.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 Juillet 1927 devant la Commission d'examen



Président	MM. A. GUNTZ
Examineurs . . }	G. VAVON
	A. TRAVERS



NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1927

Université de Nancy = Faculté des Sciences

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. BLONDLOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET, MULLER, GUYOT.

Maître de conférences honoraire: M. FERRÉ

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT	Zoologie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
LONGCHAMBON ...	Minéralogie.
FALLOT	Géologie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
CORNUBERT	Chimie.
BOUIN	Zoologie appliquée.
GRUMBACH	Physique.
CROZE	Physique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée (en mis- sion).



Chargé de Cours:

M. JOLY

Géologie de Lorraine.

Maîtres de Conférences:

M. RAYBAUD

Botanique.

LEGAUT

Mécanique appliquée.

Maître de Conférences adjoint:

M. FRIEDEL.....

Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A MON CHER MAÎTRE :

M. G. VAVON

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Empêchement stérique et isomerie cis trans
dans la série cinnamique

INTRODUCTION

Dans les derniers temps, une série d'études a été faite, au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy, concernant la théorie de l'empêchement stérique d'isomères *cis* et *trans* dans la série cyclique, et son application pour déterminer la nature de ces isomères.

L'idée d'empêchement stérique, conçue par Victor MEYER (1894), consiste en ceci : quand, auprès d'une fonction, on remplace un hydrogène par un radical, les réactions de la fonction sont gênées par le radical, qui la protège et arrête des molécules qui cheminent vers elle. Cette notion fut vérifiée par de nombreux auteurs dans les réactions d'éthérification des alcools, saponification des éthers-sels, réactions de la fonction acétone, saturation des doubles liaisons, etc. ; mais, par la suite, de nombreux mémoires, en particulier ceux de MICHAEL, donnèrent des résultats semblant en contradiction avec cette théorie. On peut expliquer cette contradiction par le fait que l'introduction d'un radical dans la molécule apporte, outre son encombrement, une influence chimique. Cette influence varie de sens avec les réactions, tandis que l'influence stérique du radical doit se produire dans le même sens, pour toutes les réactions s'accomplissant sur la fonction envisagée.

L'expérience donne la résultante de ces deux influences sté-

rique et chimique, apportées par le radical et parfois elle pourra être opposée à l'influence stérique.

M. VAVON (1) a appliqué l'idée de l'empêchement stérique aux isomères cis-trans, dans des réactions où elle est confirmée par ailleurs. Dans de tels isomères, l'effet chimique du radical devant être assez semblable, l'effet stérique reste prédominant.

Les radicaux introduits sont en général les radicaux alcoylés, dont l'individualité chimique est peu marquée et contrarie peu l'empêchement stérique.

Ainsi, MM. VAVON et COUDERC (2) ont comparé les vitesses d'éthérification du menthol gauche et du néomenthol droit, obtenu par l'hydrogénation catalytique au noir de platine de la menthone gauche et les vitesses de saponification de leurs éthers. Ils ont trouvé que le néomenthol et ses éthers donnaient les vitesses les moins grandes.

Des résultats analogues sont donnés par MM. VAVON, HERYNK et ANZIANI (3) en étudiant, au même point de vue, les orthocyclohexylcyclohexanols isomères.

Ensuite MM. VAVON et PEIGNIER (4) ont entrepris des mesures sur le bornéol et l'isobornéol obtenu par l'hydrogénation catalytique du camphre.

Les deux alcools accusent des vitesses très différentes à la formation des éthers et surtout à leur saponification.

Ce furent ensuite les travaux de MM. VAVON et ANZIANI (5) sur les orthopropylcyclohexanols. Dans ce cas, le rapport de vitesses de réaction pour les deux alcools se trouve plus faible, mais il montre nettement que l'alcool obtenu par l'hydrogénation au noir de platine de l'orthopropylcétone a les vitesses les moins grandes.

Puis MM. VAVON et CALLIER (6) ont comparé les isopropylcyclohexanols isomères. Les deux alcools étaient obtenus, d'une

part par hydrogénation au noir de platine de l'orthoisopropyl-phénol, d'autre part par hydrogénation au sodium et à l'alcool de l'orthoisopropylcyclohexanone. Le premier de ces alcools avait les vitesses de réactions les moins grandes.

Enfin, MM. VAVON et APCHIÉ (7) ont étendu leurs études aux isopropylcyclopentanol; les résultats sont toujours d'accord avec les précédents.

Tous ces faits indiquent que l'alcool obtenu par l'hydrogénation catalytique au noir de platine du phénol ou de la cétone correspondante, possède des vitesses de réaction plus faibles.

Comme l'hydrogénation catalytique au noir de platine des cétones est sensible à l'empêchement stérique (8), elle doit conduire surtout à l'alcool isomère *cis*. Il en est de même pour les phénols, dont on a démontré (9) que l'hydrogénation au noir de platine passe par le stade intermédiaire cétone.

Enfin tous les auteurs sont d'accord sur la formation du dérivé *trans* par réduction alcaline.

En somme, on a comparé les vitesses de réaction des deux isomères *cis* et *trans* et les résultats montrent qu'il y a toujours une différence entre les vitesses de réaction de ces deux corps. Cette différence doit provenir de ce que l'isomère *cis*, contenant le radical et la fonction active du même côté du cycle, le radical gêne les réactions, comme le veut la loi de l'empêchement stérique que nous avons énoncée au début.

Etant donnés ces résultats, nous avons pensé appliquer le même procédé aux isomères éthyléniques. Nous rappelons que dans le cas de l'isomérisie éthylénique la configuration de beaucoup des couples isomères n'a été établie définitivement que très tard, quoique ceux-ci aient été connus depuis longtemps. Ceci n'a été possible qu'en appliquant à ce problème l'idée de VAN T'HOFF devenue un postulat; d'après VAN T'HOFF, deux

groupements R et R', unis à deux atomes de carbone doublement liés, sont en position cis dans celui des deux isomères qui, par réaction mutuelle de ces deux groupements, donnera le plus aisément un corps cyclique; l'autre est l'isomère trans.

Cette idée a servi d'abord à distinguer comme isomère trans l'acide coumarique, qui donne très difficilement naissance à la coumarine et à admettre par contre l'existence de l'acide coumarinique dans ses dérivés alcalins. Ceux-ci donnent facilement la coumarine par réaction sur l'anhydride carbonique. Le même principe de VAN T'HOFF a été appliqué par STÖERMER (10) pour démontrer la nature des acides cinnamiques et des stilbènes.

Malgré la solution que l'idée de VAN T'HOFF a offerte au problème, en considérant que souvent les réactions utilisées dans ces déterminations sont brutales, on ne peut pas négliger les possibilités d'une stéréomutation et on ne pourra pas se fier aux résultats sans autres contrôles.

Il nous a semblé que l'idée de l'empêchement stérique que M. VAVON a appliqué aux corps cycliques en C₆ et C₈, était d'une application immédiate. Nous avons donc essayé de l'expérimenter dans la série cinnamique, sur les acides et les alcools cinnamiques.

En effet, en considérant les formules qui représentent les acides cinnamiques :



et en appliquant l'idée de l'empêchement stérique, on voit que les réactions s'effectuant sur la fonction acide doivent être gênées par le radical phényle dans le cas du composé cis. Pour

les éthérifications et pour les saponifications des éthers-sels, la vitesse de réaction de l'acide cis doit donc présenter les valeurs les plus petites.

Il faut le dire dès maintenant, une difficulté nous a gêné continuellement : la facile stéréomutation de l'acide cis en son isomère trans. Cette transformation pour l'acide allocinnamique, s'opère sous l'influence des acides minéraux, des halogènes, des halogénures alcalins, de la lumière, etc., comme nous allons le montrer au cours de notre travail.

Dans notre étude, nous avons eu à préparer des corps acétyléniques et saturés. Il nous a paru intéressant de les comparer au point de vue des vitesses de réaction aux corps éthyléniques correspondants.

En ce qui concerne l'éthérification des acides : cinnamique, hydrocinnamique et phénylpropiolique, une étude a été déjà faite par SUDBOROUGH et ses collaborateurs (II). Ces auteurs montrèrent que l'acide saturé possédait la vitesse d'éthérification la plus grande ; cette vitesse était beaucoup plus faible pour l'acide éthylénique et l'acide phénylpropiolique s'éthérifiait encore plus difficilement que l'acide cinnamique.

Cet exposé de nos travaux est divisé de la façon suivante :

I. Préparation des acides cinnamiques et mesures d'éthérification.

II. Préparation de quelques éthers des acides cinnamiques et étude de leur saponification.

III. Préparation des alcools cinnamiques.

IV. Préparation de quelques éthers de ces alcools et étude de leur saponification.

V. Hydrogénation catalytique au noir de platine des acides cinnamiques.

Ce travail a été inspiré par M. le professeur VAVON, et exécuté sous sa bienveillante direction. Qu'il veuille bien me permettre de lui exprimer ici ma plus vive gratitude.

Je prie aussi M. BOGDAN, professeur à la Faculté des Sciences de Jassy, membre de l'Académie roumaine, d'accepter mes plus vifs remerciements pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté.

Il m'est très agréable d'adresser également mes remerciements à M. PETIT, doyen de la Faculté des Sciences de Nancy, et à M. GUNTZ, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, pour les facilités que j'ai eues au Laboratoire de chimie organique.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- (1) Bull. Soc. ch., 1926, t. 39, p. 666.
 - (2) C. R. 1924, t. 179, p. 407.
 - (3) Bull. Soc. ch., 1926, t. 39, p. 666.
 - (4) C. R. 1925, t. 181, p. 183.
 - (5) Bull. 1927, t. 41, p. 357.
 - (6) Bull. 1927, t. 41, p. 677.
 - (7) Bull. 1926, t. 39, p. 1108.
 - (8) Bull. Soc. ch. Belge, t. 36, p. 57.
 - (9) C. R. 1921, t. 172, p. 1231; Bull. 1923, t. 33, p. 523.
 - (10) Ber. t. 45, p. 3099; Lieb. Ann. 1915, p. 3.
 - (11) Ch. Soc., t. 87, p. 1840, t. 95, p. 315.
-

CHAPITRE PREMIER

LES ACIDES CINNAMIQUES

Dans la première partie de notre travail, nous nous sommes occupé de la préparation des acides cinnamiques et nous donnons ici les méthodes qui ont servi à les obtenir.

L'ACIDE CINNAMIQUE

L'acide cinnamique est préparé facilement d'après la méthode classique qui consiste à chauffer, à 180°, l'aldéhyde benzoïque avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude pulvérisé et sec. Après 16 heures de chauffage, le liquide est traité à la vapeur d'eau pour entraîner l'aldéhyde non entrée en réaction; le résidu est neutralisé par du carbonate de soude, filtré à chaud et l'acide cinnamique précipité par l'acide chlorhydrique.

Rendement	80 %
Point de fusion.....	133°

L'ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE

Cet acide a été préparé par la méthode connue (1), à laquelle nous avons apporté de légères modifications.

(1) PERRIN. — Ch. Soc., t. 45, p. 174.

Pour préparer cet acide, nous sommes parti de l'acide cinnamique, que nous avons transformé en son éther éthylique; celui-ci a été dibromé et enfin le cinnamate d'éthyle dibromé a été traité par de la potasse alcoolique.

a) *Préparation du cinnamate d'éthyle.* — 300 gr. d'acide cinnamique sont chauffés pendant 8 heures au bain-marie avec 1 litre d'alcool absolu et 15 gr. d'acide benzène-sulfonique comme catalyseur. On chasse la plus grande partie de l'alcool et on verse le produit dans un excès d'eau. On extrait à l'éther ordinaire et on lave au carbonate de soude.

La solution étherée est distillée et l'éther cinnamique est rectifié sous vide. On obtient 340 grammes d'éther pur, soit un rendement de 96 %.

b) *Préparation du cinnamate d'éthyle dibromé.* — Le cinnamate d'éthyle est mis dans un ballon à long col, avec deux fois son volume de tétrachlorure de carbone.

On chauffe au bain-marie jusqu'à ébullition et, à ce moment, on commence à ajouter, par petites portions, une solution de brome diluée dans deux fois son volume de tétrachlorure de carbone. La réaction est vive: la solution est maintenue presque à l'ébullition sans qu'il soit nécessaire de continuer à la chauffer. On attend toujours avant d'ajouter une nouvelle quantité de brome que la coloration rouge de la solution ait disparu. Pour cela on agite très souvent, et on chauffe au bain-marie pour les dernières portions de brome ajoutées. Lorsque tout le brome a été introduit, on chasse la plus grande partie du tétrachlorure de carbone et le reste, après refroidissement, abandonne des cristaux de cinnamate d'éthyle dibromé, qu'on essore. Il se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 72°. Rendement presque quantitatif.

c) Le cinnamate d'éthyle dibromé est additionné d'une quantité d'alcool chaud suffisante pour qu'il s'y dissolve en grande partie et enfin d'une solution de potasse alcoolique contenant un poids de potasse égal à celui du cinnamate dibromé. On chauffe au réfrigérant ascendant à l'ébullition pendant quatre heures, on chasse l'alcool et on reprend le résidu par de l'eau chaude.

Après refroidissement, on précipite cette solution par de l'acide sulfurique dilué, et on refroidit intérieurement la solution par de la glace, de façon à faire cristalliser tout de suite l'acide phénylpropiolique mis en liberté.

On essore et on fait cristalliser dans le benzène ou l'eau bouillante. L'acide phénylpropiolique fond à 136°. Le rendement que nous obtenons est de 55-60 %.

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE

PAAL et HARTMANN (1) ont effectué l'hydrogénation du sel de soude de l'acide phénylpropiolique en acide allocinnamique en utilisant le palladium colloïdal qu'ils obtenaient à l'aide du protalbinat de soude et le chlorure de palladium; à côté de l'acide cinnamique de forme *cis*, ils obtenaient des quantités insignifiantes d'acide *trans*.

BOURGUEL (2) a remplacé les acides albuminoïques par l'amidon servant de support. En effectuant par ce procédé une série d'hydrogénations partielles sur des corps acétyléniques, il con-

(1) B. 35, t. 134, p. 2197.

(2) C. R. 180, p. 1753.

clut à une cis addition d'hydrogène pour tous les corps acétyléniques qu'il a expérimentés (3).

L'hydrogénation de l'acide phénylpropiolique confirme les travaux de PAAL et HARTMAN; il obtient les acides allocinnamiques.

Des expériences d'hydrogénation catalytique par le noir de platine de l'acide phénylpropiolique manquent.

Nous avons hydrogéné cet acide par le palladium colloïdal, puis par le noir de platine.

HYDROGÉNATION PAR LE PALLADIUM COLLOÏDAL

Ne trouvant pas de détails expérimentaux dans les mémoires de M. BOURGUEL, nous citons ici notre façon d'opérer.

Préparation du catalyseur. — Nous préparons le catalyseur avec 0 gr. 5 d'amidon, bien lavé et rendu colloïdal par ébullition dans 15-20 c/m³ d'eau. A ce moment, on ajoute le chlorure de palladium en quantité telle qu'on ait 5 ctgr. de palladium pour une trentaine de grammes de produit à hydrogéner.

L'hydrogène réduira le chlorure pendant l'opération de l'hydrogénation et mettra le palladium en libreté.

Hydrogénation de l'acide phénylpropiolique. — L'acide est mis en solution dans l'alcool; la solution alcoolique est placée dans une essoreuse, où se trouve déjà le catalyseur, et le tout est fixé sur une machine à secousses, l'essoreuse étant mise en communication avec un flacon gradué rempli d'hydrogène. Par l'agitation, le gaz est absorbé et l'opération est suivie en notant les volumes d'hydrogène consommé. La molécule d'hydrogène

correspond à 25 litres dans les conditions expérimentales employées.

Lorsque l'hydrogène a été absorbé, on filtre la solution, on chasse le solvant sous vide, on reprend le résidu par l'eau et on neutralise par la soude. On a avantage à agiter la solution sodée avec du noir animal, qui la décolore en bonne partie; on fait bien également de laver avec de l'éther.

Enfin on précipite l'acide par de l'acide sulfurique, on extrait à l'éther, et on laisse cristalliser l'huile jaune qui reste, l'éther une fois chassé. Par cristallisation, on trouve l'acide isocinnamique fondant à 38°; mais après quelques heures il y a transformation en la forme fondant à 57° puis, au bout de quelques mois, en la forme stable de point de fusion 68°. On peut avoir tout de suite la dernière forme en y introduisant des germes.

L'acide cis cristallisé dans l'éther de pétrole, est obtenu avec un rendement de 70 %.

HYDROGÉNATION AVEC LE NOIR DE PLATINE

SALKIND (1) a montré que dans l'hydrogénation des corps étyléniques par le palladium à l'état de colloïde ou de noir, il y avait deux réactions successives, avec une différence nette de vitesse. L'hydrogénation de l'acétylénique en étylénique est plus rapide que celle de l'étylénique en saturé. Par le platine, au contraire, on n'observe pas de telles variations.

Nous avons cherché à vérifier ces résultats sur l'acide phénylpropiolique.

Nous avons fait deux essais dans des conditions comparables, l'un avec le palladium colloïdal, l'autre avec le noir de

platine. Dans chaque essai, nous avons pris 2.92 (M/50) gr. d'acide phénylpropiolique en solution dans 50 c/m³ d'alcool à 96°.

Les tableaux suivants donnent les vitesses observées dans chaque cas.

	Essais avec 1,2 gr. noir de platine	Essais avec 0,03 gr. palladium colloïdal
Acétylénique ...	0 — 100 = 1'	0 — 100 = 5'
	100 — 200 = 1'5	100 — 200 = 5'
	200 — 300 = 1'5	200 — 300 = 3'
	300 — 400 = 1'5	300 — 400 = 3'
	400 — 500 = 1'5	400 — 500 = 3'
Éthylénique	500 — 600 = 2'	500 — 600 = 3'
	600 — 700 = 2'	600 — 700 = 4'
	700 — 800 = 2'	700 — 800 = 4'
	800 — 900 = 5'	800 — 900 = 6'
	900 — 1000 = 6'	900 — 1000 = 8'
Noyau	1000 — 1100 = 22'	1000 arrêt.

On n'observe pas, dans ces expériences, de changement de vitesse après fixation d'une molécule d'hydrogène. La chute de vitesse est au contraire très nette lorsque la chaîne latérale est saturée.

Bien que j'aie habituellement utilisé le palladium pour réaliser l'hydrogénation des corps acétyléniques en corps éthyléniques cis, il était intéressant d'étudier cette hydrogénation par le noir de platine.

Nous avons utilisé pour ces hydrogénations la technique de M. VAVON (2).

La solution de l'acide dans l'alcool est placée dans une esso-

(2) Thèse de doctorat ès Sciences, Paris, 1913.

reuse contenant le catalyseur et mise en relation avec un flacon gradué Deville, rempli d'hydrogène électrolytique. Par agitation sur une machine à secousses, l'hydrogène est absorbé et on peut suivre la marche de l'opération par le niveau de l'eau dans les flacons mesureurs.

Après l'hydrogénation, on laisse déposer le platine dans la solution d'acide phénylpropionique, on décante, on filtre, puis on chasse le solvant sous vide. Malgré un long séjour, l'huile qui reste ne cristallise pas. On est amené à supposer que l'hydrogénation donne un mélange qui contient à la fois les deux acides éthyléniques isomères, de l'acide complètement hydrogéné et de l'acide acétylénique.

Nous avons repris cette huile par l'eau et la soude, et la solution neutre a été précipitée par l'acide sulfurique en quantité telle, qu'on libère la moitié du poids total des acides initiaux. On extrait à l'éther, qu'on chasse sous vide : l'huile restant dépose quelques cristaux fondant à 38° , ce qui représente la première forme d'acide isocinnamique.

Etant donnés ces premiers résultats, nous avons pensé effectuer une hydrogénation ménagée de l'acide phénylpropionique en laissant absorber une fraction seulement de la quantité d'hydrogène, théoriquement nécessaire. Cela pouvait diminuer l'hydrogénation de l'acide éthylénique formé et laisser comme impureté l'acide phénylpropionique, plus facile à séparer que l'acide complètement hydrogéné.

Pour hydrogéner par le noir de platine, nous nous sommes enfin arrêté à la méthode suivante :

Nous prenons une quantité suffisante d'acide phénylpropionique, soit une demi-molécule (= 73 grammes). On la met en solution dans 200 c/m³ d'alcool et on hydrogène avec 2 gram-

mes de noir de platine en laissant absorber seulement $3/4$ molécule d'hydrogène, ce qui représente 9 litres.

L'opération finie, on chasse l'alcool sous vide, on reprend le résidu par l'eau et on neutralise celui-ci avec une solution normale de soude en présence de phénolphtaléine. On précipite enfin, avec de l'acide sulfurique, trois fractions représentant respectivement 50, 25 et 25 % de la quantité d'acide total. Chaque fraction est extraite plusieurs fois à l'éther, lequel une fois chassé laisse trois portions d'huile.

La première fraction cristallise et, après une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole, donne de l'acide isocinnamique (fusion 38°), qui se transforme successivement dans les formes fondant à 56° et 68° . Les deux dernières formes peuvent être obtenues tout de suite par ensemencement avec des germes respectifs.

La deuxième fraction contient encore de l'acide allocinnamique, qu'on extrait avec de l'éther de pétrole et de l'acide trans fondant à 133° .

La troisième portion d'huile est formée par de l'acide phénylpropionique qui n'a pas été hydrogéné.

Il faut éviter, pendant l'hydrogénation, que la température ne monte, car dans ce cas, nous avons observé une augmentation de la quantité formée de produit trans.

On peut supposer que la formation de l'acide cinnamique par l'hydrogénation de l'acide phénylpropionique est l'effet d'une isomérisation produite par le noir de platine. En effet, on connaît de telles transformations dans le cas de l'acide maléique (1).

(1) LOEW. — C. Bl. 1906, t. II, p. 492.

Nous avons entrepris quelques expériences pour vérifier cette supposition. Ainsi, nous avons agité pendant 12 heures une solution de 1 gr. d'acide allocinnamique dans 25 c/m³ d'éther anhydre avec 2 gr. noir de platine.

En chassant l'éther, le résidu cristallisé fondait toujours à 68°, ce qui indique que, dans ces conditions, il n'y avait pas d'isomérisation.

On peut supposer que cette isomérisation pourrait se produire sous l'influence du platine imprégné d'hydrogène. LOEW a montré que l'hydrogène était indispensable pour que le platine puisse isomériser l'acide maléique en acide fumarique.

Nous avons donc répété la même expérience en agitant d'abord le noir de platine dans une atmosphère d'hydrogène. On chasse l'hydrogène de l'essoreuse par un courant de gaz carbonique, on ajoute l'acide et on agite à la machine à secousses.

Après 10 heures d'agitation, la solution laissait séparer un corps fondant à 52-55°, cela indique non pas une isomérisation, mais bien une hydrogénation partielle de l'acide allo en acide complètement hydrogéné (p. f. = 47°) par l'hydrogène qui était absorbé par le noir de platine et par l'éther.

Ces expériences prouveraient que l'isomérisation de l'acide allocinnamique dans la forme trans n'est pas un phénomène postérieur à la formation d'acide cis. Pourtant on ne peut pas rejeter l'hypothèse que le noir de platine influence l'équilibre de la molécule d'acide cis au moment de sa formation.

La molécule a, à ce moment, un état instable et est de ce fait plus sensible aux agents d'isomérisation.

En résumé, nos expériences d'hydrogénation de l'acide phénylpropiolique confirment les travaux de BOURGUEL et SAL-

KIND et indiquent que: *lorsque l'on veut obtenir un corps éthylénique à partir d'un acétylénique, c'est le palladium qu'il convient d'employer.*

L'ACIDE HYDROCINNAMIQUE

Pour obtenir cet acide, nous avons hydrogéné en présence de noir de platine l'acide cinnamique en solution dans l'acide acétique. Voici un exemple de cette hydrogénation: 14, 8 gr. d'acide cinnamique sont dissous dans 50 c/m³ d'acide acétique pur et la solution est versée dans l'essoreuse à hydrogéner, avec 2 gr. de noir de platine. La vitesse de l'opération est exprimée en minutes nécessaires pour absorber 100 c/m³ d'hydrogène (dans le tableau ci-dessous).

	700 — 800 = 5'
0 — 100 = 3'	800 — 900 = 5' 1/2
100 — 200 = 3'	900 — 1000 = 6'
200 — 300 = 4'	1000 — 1100 = 6'
300 — 400 = 4'	1100 — 1200 = 7'
400 — 500 = 4'	1200 — 1300 = 8'
500 — 600 = 4'	1300 — 1400 = 15'
600 — 700 = 5'	1400 — 1500 = 16'

On observe ici que la vitesse diminue vers la fin de l'opération, lorsqu'on a absorbé 1.300 c/m³ d'hydrogène.

A partir de ce moment, on observe une diminution nette de vitesse, du fait qu'on hydrogène les liaisons du cycle de l'acide hydrocinnamique formé.

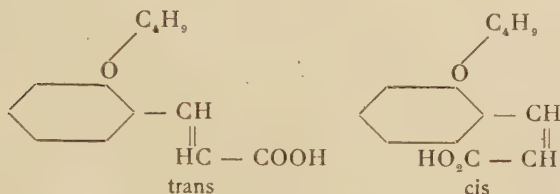
L'acide cristallisé dans de la lipoine fond à 47°.

LES ACIDES O-ISOBUTYLOXYCOUMARIQUE TRANS ET CIS

Etant donné l'isomérisation facile de l'acide allocinnamique dans la forme trans, nous avons pensé faire appel aux acides

ortho isobutyloxycoumariques. Ces acides ont été préparés par STÖERMER, qui a montré que l'isomérisation se faisait moins facilement que dans le cas des acides cinnamiques.

Nous rappelons que ces acides, dont les formules sont les suivantes :



sont des acides coumarique et coumarinique, dans lesquels l'hydrogène de l'oxhydrile est remplacé par le radical isobutyle. De ce fait, l'acide coumarinique peut être obtenu à l'état libre.

La technique que nous employons pour la préparation de ces acides est celle indiquée par STÖERMER (1).

L'ACIDE O-ISOBUTYLOXYCOUMARIQUE

Cet acide est préparé à partir du coumarate de méthyle, dont le dérivé sodé est mis en réaction avec de l'iodure d'isobutyle.

4 grammes d'acide coumarique, préparé en chauffant la coumarine pendant 3 heures avec l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool (2) (P. F. = 207-208°) sont dissous dans 100 c/m³ d'alcool méthylique pur.

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à

(1) B. 47, p. 1798.

(2) Ebert. Ann. der Chemie, 226, p. 35.

3-4 % et on chauffe à reflux pendant 6 heures. L'alcool est chassé en partie et on précipite le résidu par l'eau. Le coumarate de méthyle précipité est cristallisé dans du benzène chaud. On obtient de cette façon l'éther méthylique fondant à 137° avec un rendement de 80 %.

40 grammes d'éther ainsi obtenu sont mis en solution dans 200 c/m³ alcool à 95 %, dans lequel on avait dissous 7 gr. de sodium. On ajoute 50 grammes d'iodure d'isobutyle et on chauffe au bain-marie pendant 4 heures.

Lorsqu'on a fini de chauffer, on laisse encore pendant 2 jours la solution à la température du laboratoire, après quoi on chasse l'alcool et on distille l'huile qui reste et qui est l'éther méthylique de l'acide isobutyl-oxycoumarique.

Pour obtenir l'acide, on saponifie cet éther avec de la soude alcoolique, en chauffant 2 heures au bain-marie. Le solide obtenu après la précipitation par de l'acide chlorhydrique cristallise dans de la ligroïne; c'est l'acide qui fond à 98°. Rendement 30 %.

L'ACIDE ISOBUTYLOXYCOUMARINIQUE

20 grammes de coumarine sont ajoutés à 100 c/m³ d'alcool, dans lequel sont dissous 6,2 gr. de sodium, on y ajoute 25 gr. d'iodure d'isobutyle fraîchement rectifié (118°) *et exempt d'iode libre*, et on chauffe au bain-marie 4 heures. Lorsqu'on a fini de chauffer, on chasse la plus grande partie de l'alcool, on reprend le résidu par l'eau et on précipite par de l'acide chlorhydrique. L'huile précipitée est décantée, agitée avec du carbonate de soude et la solution filtrée est lavée plusieurs fois avec de l'éther pour éliminer la coumarine restée inattaquée. L'acide, précipité de son sel de soude par l'acide chlorhydrique, est cristallisé dans l'éther de pétrole et fond à 75-76°.

II. - ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES

Une étude de l'éthérification des acides cinnamiques a été faite par SUDBOROUGH et ses collaborateurs (1). Ces auteurs ont mesuré les vitesses d'éthérification des acides avec l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique.

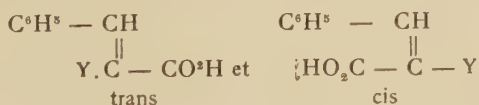
Les vitesses qu'ils donnent pour les acides cinnamique et allocinnamique sont du même ordre. Ce résultat n'a rien d'étonnant car, dans ces conditions, l'acide allo s'isomérisé facilement en acide cinnamique.

Ce fait semble avoir échappé aux auteurs.

SUDBOROUGH et ROBERTS (2) ont étudié également les vitesses d'éthérification des acides cinnamiques substitués et de leurs isomères cis. Le substituant était un groupement négatif : le chlore, le brome ou le phényle et les résultats leur montrèrent une grande différence de vitesse entre les corps isomères. L'isomère cis s'éthérifie 4, 8 ou 60 fois plus difficilement que le trans, suivant que le substituant est le chlore, le brome ou le radical phényle.

Ces résultats sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

En effet, on peut représenter ces corps par les formules :



Lorsque Y est substitué dans le corps cis, la fonction acide est entourée presque de tous les côtés ; au contraire, elle l'est peu dans le cas de l'isomère trans. Dans ce dernier, le substi-

(1) Ch. Soc., t. 95, p. 315.

(2) Ch. Soc., t. 87, p. 1840.

tuant fait double emploi avec le radical phényle, en arrêtant les molécules venant d'un même sens.

Enfin, une comparaison des vitesses d'éthérification des acides : saturé, éthylénique et acétylénique faite par SUDBO-ROUGH, montre que l'acide saturé s'éthérifie beaucoup plus vite que l'acide cinnamique ; l'acide phénylpropiolique est encore plus difficile à éthérifier que l'éthylénique correspondant.

EXPÉRIENCES

Pour comparer les vitesses d'éthérification des acides cinnamiques isomères, nous avons entrepris plusieurs expériences :

1° *Ethérification avec catalyseur.* — En chauffant l'acide allocinnamique avec l'alcool, en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique en proportion de 2 %, nous avons trouvé au bout de quelques minutes, en précipitant par l'eau, que l'acide était transformé en son isomère trans.

2° *Sans catalyseur.* — Nous avons effectué une expérience en chauffant l'acide allocinnamique directement avec l'alcool butylique normal à la température de 138° (dans le xylène bouillant) et nous avons constaté, comme précédemment, la transformation de l'acide allo en acide de forme trans.

Etant donnés ces résultats, nous avons mesuré la vitesse de réaction entre le sel de sodium de l'acide allocinnamique et le bromure d'éthyle par le titrage de l'halogénure alcalin formé. L'expérience montre que cette fois l'isomérisation en forme trans existe encore.

D'ailleurs, une mesure de cette forme, faite avec le cinnamate de soude, nous a prouvé qu'à côté de la réaction envisagée il y a une mise en liberté d'acide cinnamique.

1,48 gr. d'acide cinnamique (M/100) sont dissous dans l'al-

cool à 60°, neutralisés par de la soude en présence de phénol-phtaléine et additionés de 1,09 gr. de bromure d'éthyle. Le tout est complété à 100 c/m³, mis au thermostat à 69° et sur des prélèvements de 5 c/m³ on fait des titrages de bromure de sodium formé, par la méthode Charpentier-Vohlard, et en même temps d'acide libre avec une solution de soude N/10.

Temps	NO ³ AgN/10	SCNK /10	Br Na %	NaOH %	Acide %
0 h.	5	5	0	0	0
3 h.	5	3,9	22	0,6	12
7 h.	5	2,8	44	1,4	28
10 h.	5	2,2	56	1,7	34
24 h.	5	1,15	77	2,4	48
34 h.	5	0,8	84	2,7	54
50 h.	5	5	100	2,95	59

La formation d'acide libre est donc plus importante que celle d'éther-sel.

ETHÉRIFICATION DES ACIDES O-ISOBUTYLCOUMARIQUE

ISOMÈRES

1,1 gr. d'acide est dissout dans de l'alcool absolu, additionné de 0,1 gr. d'acide sulfurique, soit 10 %, et le tout est porté à 50 c/m³ avec de l'alcool absolu. Les titrages sont faits avec une solution de soude N/20 sur des prélèvements de 5 c/m³.

TRANS		TEMPÉRATURE 69°		CIS	
Temps	NaOH N/20	% transf.	NaOH N/20	% transf.	
0 h.	10,5	0	10,3	0	
9 h.	8,1	23	8,3	19	
23 h.	6	43	6,6	36	
30 h.	5	52	5,5	47	
35 h.	4,5	57	5,6	50	
47 h.	3,6	66	4,4	57	
74 h.	2,7	74	3,5	67	

CONCLUSIONS

La comparaison des vitesses d'éthérification des acides cinnamiques n'a pas été possible à cause de l'isomérisation trop facile de l'acide allocinnamique en la forme stable, l'acide cinnamique.

En comparant les acides isobutyloxycoumariques isomères, on observe que c'est l'acide *cis* qui s'éthérifie le plus difficilement, ce qui corespond à la prévision de la théorie de l'empêchement stérique. Toutefois, il y a lieu de remarquer que la différence entre les deux acides est relativement faible.

Ethérification des acides : Cinnamique hydrocinnamique et phénylpropiolique

EXPÉRIENCES

On mélange à volumes égaux une solution décimormale de l'acide à mesurer et une solution N/10 d'acide chlorhydrique. Ces solutions sont faites dans l'alcool méthylique préalablement purifié et séché. 50 c./m³ de la solution ainsi obtenue est mise dans une fiole et maintenue à 18°. Les prélèvements de 5 c./m³ chacun sont titrés avec de la soude N/10.

Acide Phénylpropiolique

Durée	Soude N/10	% transformé
—	—	—
0 h.	10,3	0
2 h.	10,1	4
5 h.	9,8	10
8 h.	9,4	18
20 h.	8,3	38

Acide Cinnamique

Durée	Soude N/10	% transformé
—	—	—
0 h.	10,2	0
2 h.	9,7	10
5 h.	9,1	22
8 h.	8,7	30
20 h.	7,4	54

Acide Hydrocinnamique

Durée	Soude N/10	% transformé
—	—	—
0 h.	8,9	0
0 h. 20'	7,1	40
0 h. 40'	6,0	64
1 h.	5,1	86

Ces expériences confirment les conclusions de SUBDOROUGH et montrent que le corps saturé s'éthérifie le plus vite. La liaison acétylénique a un effet plus grand que la double liaison et le corps acétylénique s'éthérifie le plus difficilement.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE QUELQUES ÉTHERS-SELS des acides cinnamiques et l'étude de leurs saponifications

Nous avons, pour plus de généralité, fait l'étude d'éthers-sels obtenus à partir d'alcools appartenant à des séries différentes : série grasse, alcool éthylique ; série aromatique, alcool benzylique ; série cyclique, cyclohexanol.

Éthers éthyliques

Cinnamate d'éthyle. — Cet éther est préparé facilement par chauffage direct de l'acide cinnamique avec l'alcool en présence d'un catalyseur.

Nous employons comme catalyseur l'acide benzène sulfonique, représentant en quantité 5 % de l'acide cinnamique ; cela nous a donné les meilleurs rendements : 96 %. Constantes données : E = 270-271° sous pression ordinaire.

$$N_D^{15} = 1.55982 \text{ (1)}$$

(1) Brühl Zeischrift für Ph. Ch. 21, p. 391.

Constantes observées : $E = 149^\circ$ sous 22 m/m.

$$N_D^{14} = 1.5603$$

ALLOCINNAMATE D'ÉTHYLE

Sous l'influence des acides halogénés, de l'acide sulfurique ou benzène sulfonique, l'acide allocinnamique se transforme facilement dans la forme trans.

La méthode de préparation des éthers par chauffage avec ces catalyseurs est donc exclue. L'isomérisation a également lieu quand on chauffe directement cet acide avec l'alcool et l'expérience donne le même résultat quand on fait réagir son sel de sodium sur un dérivé halogéné.

Nous avons préparé cet éther en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent de l'acide allocinnamique. On obtient ce sel de la façon suivante :

L'acide allocinnamique est neutralisé par une solution de soude en présence de phénolphtaléine. A ce moment, on ajoute un cristal d'acide pour qu'il n'existe pas de soude libre. Sur la solution ainsi obtenue, on verse la quantité calculée de nitrate d'argent ; il précipite l'allocinnamate d'argent qu'on essore, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche dans un siccateur jaune.

Pour obtenir l'éther, on met l'iodure d'éthyle exempt d'iode libre en solution dans l'éther anhydre et on ajoute par petites portions l'allocinnamate d'argent en agitant très souvent. On filtre, on chasse le solvant et on distille sous vide.

Constantes données (1) :

$$N_D^{15} = 1.54416$$

Constantes observées : $E = 133^\circ$ sous 17 m/m.

$$N_D^{14} = 1.5450$$

(1) Brühl Zeischrift für Ph. Ch. 21, p. 391.

Pour vérifier la pureté de ce produit, nous l'avons saponifié avec de la soude, en solution alcoolique à la température de 39°. On a opéré à cette température à cause de l'isomérisation possible de l'acide dans la forme trans, quand on effectue la saponification à l'ébullition du solvant.

Après six heures de séjour au thermostat à 39°, on chasse sous vide la plus grande partie du solvant, on lave le sel sodique avec de l'éther pour enlever la partie non saponifiée, on précipite par l'acide sulfurique dilué et on extrait à l'éther l'acide mis en liberté. Après avoir chassé le solvant, l'acide a cristallisé par addition de germes d'acide allocinnamique et le point de fusion trouvé 68°-70° prouve qu'on avait en effet l'éther cis.

HYDROCINNAMATE D'ÉTHYLE

Nous avons préparé cet éther en hydrogénant par le noir de platine le cinnamate d'éthyle en solution acétique. Exemple : 23 gr. d'éther M/10 sont mis en solution dans 50 c/m³ d'acide acétique pur et hydrogéné en présence de 2 gr. de noir de platine.

On a fixé 2,5 litres d'hydrogène et l'opération avec un échantillon de platine d'activité moyenne a duré moins d'une heure. On chasse le solvant sous vide et on distille le résidu, qui passe à 125° sous 12 m/m.

Constantes données : E = 247°-249° (WEGER) (2).

$$N_D^{20} = 1.49542$$

Constantes trouvées : E = 125° sous 12 m/m.

$$N_D^{16} = 1.4960$$

Le rendement est de 80 % en éther pur.

(1) Ann. 221, p. 78.

PHÉNYLPROPIOLATE D'ÉTHYLE

Le phénylpropiolate d'éthyle a été préparé par PERRIN (1) directement par l'acide, l'alcool éthylique et HCl comme catalyseur. Nous avons obtenu cet éther en chauffant, au bain-marie, pendant huit heures, l'acide phénylpropiolique avec trois fois son poids d'alcool éthylique et 5 % d'acide benzène sulfonique.

Lorsqu'on a fini de chauffer, on chasse la plus grande partie de l'alcool, on précipite l'éther par l'eau et, après décantation, on le lave avec du carbonate de soude et on extrait l'éther-sel avec de l'éther ordinaire. Le phénylpropiolate d'éthyle distille à 150° sous 10 m/m.

$$n_D^{160} = 1.5514$$

Constante donnée : $E = 260^\circ - 270^\circ$.

Éthers cyclohexyliques

Cinnamate de cyclohexyle. — HUSSON (2) avait préparé cet éther en chauffant directement l'acide cinnamique avec du cyclohexanol en employant l'acide sulfurique comme catalyseur. Nous l'avons obtenu par le même procédé, en substituant seulement l'acide benzène sulfonique, catalyseur beaucoup plus doux, à l'acide sulfurique.

On chauffe au bain-marie pendant quatre heures et, à ce moment, on chasse sous vide l'eau qui se forme dans la réaction ; on continue à chauffer, au bain-marie, encore trois heures.

(1) Soc., t. 45, p. 174.

(2) Thèse de l'Université de Nancy, 1923.

Le rendement que nous obtenons est de 60 %. L'éther distille à 190° sous 9 m/m.

$$N_D^{110} = 1,5620$$

ALLOCCINNAMATE DE CYCLOHEXYLE

Nous avons essayé de préparer cet éther à partir du sel d'argent de l'acide allocinnamique et l'iodure de cyclohexyle.

L'iodure de cyclohexyle qui nous était nécessaire pour cet essai, a été préparé en faisant réagir de l'iode sur le composé magnésien du chlorure; n'ayant pas en mains les détails expérimentaux de ZELINSKY (1), nous avons opéré de la façon suivante :

On fait réagir 90 grammes de chlorure de cyclohexyle, préparé par le chauffage de poids égaux de cyclohexanol et d'acide chlorhydrique pendant 12 heures (point d'ébullition, 143°) sur 12 grammes de magnésium en rubans et on obtient ainsi le composé magnésien de ce chlorure. On refroidit celui-ci dans la glace et, par une ampoule à brome, on laisse tomber goutte à goutte une solution de 120 grammes d'iode dissous dans 200 c/m³ d'éther anhydre. On agite continuellement le ballon et, tant qu'il y a réaction, la solution du composé magnésien reste incolore.

Elle se colore en brun quand la réaction est finie. A ce moment, on décompose le magnésien avec de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique, on décante la couche étherée que l'on sèche sur du chlorure de calcium, puis on agite avec du Hg pour éliminer l'iode libre. Après un filtrage, on chasse l'éther

(1) Zelinsky Bull., t. 34, p. 209.

et on distille le produit. Il passe à 90-91° sous 30 m/m. Le rendement est de 70 %.

En essayant la réaction entre le cinnamate d'argent ou l'allocinnamate d'argent et cet iodure, dans les mêmes conditions que pour l'allocinnamate d'éthyle, nous avons constaté qu'il y avait formation d'acide libre, de carbure et d'iodure d'argent.

Les mêmes résultats ont été obtenus en remplaçant l'iodure de cyclohexyle par le bromure ou le chlorure.

Les méthodes ordinaires de préparation des éther-sels ne pouvant donc pas être appliqués à la préparation de l'allocinnamate de cyclohexyle, nous avons pensé l'obtenir par l'hydrogénation partielle du phénylpropionate de cyclohexyle. Cette hydrogénation a été effectuée par la méthode catalytique, par le palladium colloïdal.

HYDROGÉNATION DU PHÉNYLPROPIOLATE DE CYCLOHEXYLE PAR LE PALLADIUM COLLOÏDAL

L'éther acétylénique est mis en solution dans l'alcool; on ajoute le catalyseur, préparé comme nous l'avons dit, et on hydrogène en fixant une molécule d'hydrogène par molécule d'éther-sel.

Après avoir chassé l'alcool, on distille le produit sous vide. On recueille un liquide qui passe à 180-182° sous 15 m/m et qui, saponifié par de la soude alcoolique, nous a donné un acide fondant à 55°-58°. Ce fait indiquerait la formation d'éther complètement hydrogéné (l'acide fond à 47°) à côté d'éther cis.

Nous avons refait l'expérience en ne fixant que 3/4 molécule d'hydrogène par molécule d'éther-sel.

Lorsque l'hydrogénation est finie, on distille et recueille la portion qui passe à 180°-181° sous 15 m/m; de ce fait, on

élimine la plus grande partie du phénylpropiolate de cyclohexyle, qui distille à 190° sous 9 m/m.

Pour débarrasser l'éther recueilli de toute impureté, nous l'avons saponifié par de la soude alcoolique, en proportion de 50 %. Comme les vitesses de saponification pour les éthers complètement hydrogéné et acétylénique sont très grandes, nous nous attendions à éliminer ceux-ci totalement par saponification.

La saponification finie, on extrait à l'éther plusieurs fois l'allocinnamate de cyclohexyle restée on le distille sous vide. Après plusieurs rectifications, nous obtenons ce corps avec les constantes suivantes :

$$E = 180^{\circ} \text{ ss } 15 \text{ m/m} \quad D_{180} = 1.0533$$

$$N_D^{160} = 1.5410$$

Pour contrôler sa pureté, nous l'avons saponifié par de la soude alcoolique en chauffant à 39° pendant dix heures. On précipite l'acide par l'acide sulfurique dilué, on extrait à l'éther et on cristallise l'huile qui reste, après avoir chassé l'éther, en introduisant des germes d'acide allocinnamique. Le point de fusion 67° nous montre que nous avons en effet un éther de l'acide allocinnamique.

ANALYSE

$$P. S. = 0,1197 \quad CO_2 = 0,3430 \quad H_2O = 0,0806$$

	Calculé	Trouvé
C %.....	78,21	78,15
H %.....	7,88	7,54

HYDROCINNAMATE DE CYCLOHEXYLE

On peut préparer cet éther très commodément en partant du cinnamate de cyclohexyle par le procédé d'hydrogéantion catalytique en présence de noir de platine. Voici un exemple :

23 grammes de cinnamate de cyclohexyle (M/10) sont mis en solution dans l'acide acétique 50 c/m³. L'hydrogénation est effectuée avec 2 gr. de noir de platine et on obtient 20 gr. d'hydrocinnamate de cyclohexyle, qui passe à 175°-176° sous 10 m/m.

$$N_D^{110} = 1.5423$$

Constante donnée : 190° sous 22 m/m (SENDERENS) (1).

PHÉNYLPROPIOLATE DE CYCLOHEXYLE

Nous obtenons cet éther par chauffage direct de l'acide phénylpropiolique avec le cyclohexanol en présence d'acide benzène sulfonique comme catalyseur.

E = 190° sous 9 m/m.

$$N_D^{110} = 1.5575$$

ANALYSE

P. S. = 0,1526 CO₂ = 0,4400 H₂O = 0,098

	Calculé	Trouvé
C %.....	78,90	78,64
H %.....	7,07	7,19

(1) C. R. 170, p. 1254.

Éthers benzyliques

CINNAMATE DE BENZYLE

GRIMAU (1) a préparé le cinnamate de benzyle en faisant réagir le cinnamate de soude sur le chlorure de benzyle, celui-ci étant mis auparavant en solution dans l'alcool et porté à l'ébullition. Le point de fusion donné par l'auteur était de 39°.

Cette méthode nous donnant de mauvais résultats, nous avons essayé d'obtenir le cinnamate de benzyle par la réaction de l'iodure de benzyle sur le sel d'argent de l'acide cinnamique.

L'expérience, en employant comme solvant l'éther anhydre, nous a donné formation d'acide libre, en proportion d'environ 50 % de la totalité d'acide employée.

Nous avons obtenu le cinnamate de benzyle avec un rendement de 40 % en chauffant directement, au bain-marie, pendant huit heures, l'acide cinnamique avec deux fois son poids d'alcool benzylique et 5 % d'acide benzène-sulfonique. Lorsqu'on a fini de chauffer, on chasse une partie de l'alcool benzylique sous vide, on lave au carbonate de soude le résidu et on distille sous vide en recueillant la portion qui passe à 220°-225° sous 10 m/m. Le produit est cristallisé dans l'alcool en refroidissant dans un mélange glace-sel et, après trois cristallisations, il fond à 36°, constante qui ne change pas en recristallisant dans l'acide acétique ou dans l'éther de pétrole.

ANALYSE

P. S. = 0,1277 CO₂ = 0,3787 H₂O = 0,0691

	Trouvé	Calculé
C %	80,88	80,63
H %	6,06	5,93

(1) Bull. 1869, p. 123.

ALLOCCINNAMATE DE BENZYLE

Les méthodes habituelles d'éthérification ne pouvant pas être appliquées dans le cas de l'acide allocinnamique, nous sommes amené à préparer cet éther en hydrogénant partiellement le phénylpropionate de benzyle.

Pour effectuer cette hydrogénation, nous employons la méthode catalytique par le palladium colloïdal, que nous avons décrite, en fixant une molécule d'hydrogène pour chaque molécule d'éther acétylénique. Voici un exemple :

23,6 grammes de phénylpropionate de benzyle sont mis en solution dans 250 c. m³ d'alcool et à la solution placée dans l'essoreuse on ajoute le catalyseur.

On fixe 2,5 litres d'hydrogène, on filtre, on chasse le solvant et on distille le reste sous vide en recueillant la partie qui passe à 204°-205° sous 22 m. m. Cette fraction cristallise dans l'alcool et nous obtenons ainsi un corps fondant à 34°-35°.

Le mélange de ce corps avec le cinnamate de benzyle ou le phénylpropionate de benzyle fond à la température ordinaire. La saponification de l'allocinnamate de benzyle par de la soude alcoolique en chauffant à la température de 40° pendant 10 heures nous donne, après précipitation du sel de soude par l'acide sulfurique dilué, l'acide allocinnamique (f. 68°).

ANALYSE

P. S. = 0.1072 CO₂ = 0,3165 H₂O = 0,0580

	Calculé	Trouvé
C %.....	80,63	80,52
H %.....	5,93	6,05

PHÉNYLPROPIOLATE DE BENZYLE

Les expériences que nous avons faites ont montré que la réaction du sel d'argent de l'acide phénylpropiolique, mis en suspension dans l'acétone, sur l'iodure de benzyle, ne s'effectue pas, même en chauffant pendant 6 heures à l'ébullition du solvant.

On peut obtenir facilement cet éther en employant la méthode qui nous a servi pour la préparation du cinnamate de benzyle. Une bonne partie du produit se décomposant quand on distille sous vide, il est préférable de chasser seulement l'alcool benzylique et de cristalliser le reste plusieurs fois dans l'alcool. Le produit se présente sous forme de cristaux blancs fondant à 34°-35°.

ANALYSE

P. S. = 0,1298	CO ₂ = 0,3860	H ₂ O = 0,0611
	Trouvé	Calculé
C %.....	81,32	81,11
H %.....	5,13	5,26

HYDROCINNAMATE DE BENZYLE

Cet éther a été obtenu par CONRAD et HODGKINSON (1) par action du sodium sur l'acétate de benzyle.

Nous l'avons préparé par action directe de l'acide hydrocinnamique sur l'alcool benzylique, en employant comme catalyseur l'acide benzène sulfonique.

Constantes trouvées : E = 190°-198° sous 12 m/m

$$N_D^{160} = 1.5550$$

Constantes données : E = 290°-300° (CONRAD).

(1) A. 193, p. 301.

II. - Saponification des Ethers-Sels

Nous nous sommes proposés de mesurer les vitesses de saponification des éthers-sels des acides cinnamiques, hydrocinnamique et phénylpropiolique dans le but de voir l'influence sur ces vitesses des liaisons triples et doubles et de contrôler la théorie de l'empêchement stérique qui veut que l'acide *cis* donne les éthers les plus difficiles à saponifier.

MODE OPÉRATOIRE

On dissout l'éther, dans le solvant approprié, on ajoute la quantité théorique de soude en solution dans le même solvant de façon à avoir une solution $\frac{M}{40}$. Une quantité de 150 c/m³ de solution est transvasée dans une fiole bouchée à l'émeri et placée dans le thermostat. On attend que l'équilibre de température soit atteint, on note l'heure et, à l'aide d'une pipette, on fait des prélèvements de 20 c/m³ qu'on titre avec un acide N/20 en présence de phénol-phtaleïne. En opérant de même à des intervalles de temps convenables on déduit la fraction saponifiée depuis le début de l'expérience, ce qui permet de calculer la constante d'après la formule des réactions bimoléculaires

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

en exprimant le temps en heures, la concentration en mol. par litre.

Expériences

A. - Ethers éthyliques

Nous prenons les quantités suivantes de chaque éther :
0,66 gr. éther éthylénique, 0,668 gr. éther hydrocinnamique
ou 0,653 gr. éther phénylpropionique que nous dissolvons dans
le solvant choisi.

On ajoute 7,5 c/m³ soude N/2, dans le même solvant, et le
tout est complété à 150 c/m³. On fait des prélèvements de
20 c/m³ qu'on titre avec de l'acide sulfurique N/20.

Essais dans l'alcool absolu $T = 39^{\circ}$.

Cinnamate d'Ethyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,5	0	—
6 h.	7,65	19	0,42
10 h.	6,5	31,5	0,48
23 h.	4,7	50	0,46
47 h.	3,0	68,5	0,48
71 h.	2,3	76	0,46

K moyenne = 0,47.

Allocinnamate d'Ethyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,5	0	—
6 h.	8,5	10,5	0,21
10 h.	7,8	17,8	0,23
23 h.	6,2	36	0,24
47 h.	4,5	52,6	0,25
71 h.	3,6	62	0,24

K moyenne = 0,24.

Le rapport des vitesses entre le trans et le cis = $\frac{0,47}{0,24} = 1,96$
 approximativement 2.

Hydrocinnamate d'Ethyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,3	0	—
2 h.	7,8	16	1,03
5 h.	6,3	32	1,02
8 h.	5,3	43	1,01
10 h.	4,8	48	1,01
23 h.	2,8	70	1,09

K moyenne = 1,0.

Phénylpropionate d'Ethyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	8,4	0	—
0 h. 15'	5,8	30	21
0 h. 40'	4,0	52	20
0 h. 60'	3,1	63	20
0 h. 100'	2,1	75	21

K moyenne = 20,5.

ESSAIS ALCOOL A 96°. Température: 39°

Cinnamate d'Ethyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,1	0	—
1 h.	7,25	20	2,8
2 h.	6,2	32	2,6
5 h.	4,0	56	2,8
7 h.	3,4	63	2,7
9 h.	2,7	70	2,9

K moyenne = 2,8.

Allocinnamate d'Ethyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,1	0	—
1 h.	8,0	12	1,5
2 h.	7,2	21	1,4
5 h.	5,5	40	1,4
7 h.	4,7	48	1,5
9 h.	4,0	57	1,5

K moyenne = 1,5.

Rapport des constantes des deux éthers isomères = $\frac{2,8}{1,5}$
= 1,9.

Hydrocinnamate d'Ethyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	8,9	0	—
0 h. 5	6,9	22	6,5
1 h.	5,05	36	6,4
1 h. 5	4,9	45	6,1
2 h. 5	3,5	61	6,9
4 h. 5	2,5	72	6,4

K moyenne = 6,4.

Phénylpropiolate d'Ethyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	7,3	0	—
0 h. 15'	2,1	71	136
0 h. 30'	1,0	86	172

K moyenne = 154.

Dans le dernier tableau on voit que le phénylpropiolate se saponifie trop vite lorsqu'on prend comme solvant l'alcool à 95 %. Ceci ne permet pas des mesures exactes ; nous avons entrepris une expérience à 0°.

ALCOOL A 96°. Temp. 0°

Phénylpropiolate d'Ethyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,0	0	—
1 h.	6,5	19	2,8
2 h.	5,7	23	2,5
5 h.	3,8	47	2,8
7 h.	3,2	60	2,7
10 h.	2,5	69	2,7

K moyenne = 2,7.

CONCLUSIONS

De ces mesures on peut observer que: en comparant les vitesses de saponification des deux éthers isomères, *l'isomère trans se saponifie deux fois plus vite que l'isomère cis*. Ce rapport est le même quand on effectue l'expérience dans l'alcool absolu ou dans l'alcool à 95°.

En comparant la série d'éthers: éthyléniques, complètement hydrogéné et l'acétylénique et en prenant la vitesse de l'allo-cinnamate d'éthyle comme unité, les vitesses du trans, de l'hydrocinnamate d'éthyle et du phénylpropionate d'éthyle à l'isomère cis sont comme les nombres 2, 4 et 80.

Quand on remplace l'alcool absolu par l'alcool à 96°, les vitesses deviennent six fois plus grandes. Les rapports des vitesses des isomères restent les mêmes.

B. - Éthers cyclohexyliques

ESSAIS ALCOOL ABSOLU. Temp. 39°

Cinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,6	0	—
6 h.	8,1	16	0,32
9 h.	7,5	22	0,32
22 h.	5,65	41	0,33
31 h.	4,9	49	0,32
48 h.	3,8	60	0,33

K moyenne = 0,32.

Allocinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,6	—	—
6 h.	8,8	8	0,16
9 h.	8,5	11	0,15
22 h.	7,2	25	0,16
31 h.	6,55	32	0,16
48 h.	5,4	44	0,17

K moyenne = 0,16.

Le rapport entre les constantes des deux isomères :

$$= \frac{0,32}{0,16} = 2$$

Hydrocinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,4	0	—
5 h.	7,0	26	0,73
9 h.	5,8	38	0,73
26 h.	3,4	64	0,72
31 h.	3,0	66	0,73

K moyenne = 0,73.

Phénylpropionate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0	9,8	0	—
20'	6,1	38	18
60'	3,6	62	17
80'	3,1	66	17
120'	2,25	77	17

K moyenne = 17.

ESSAIS ALCOOL 96°. Temp. 39°

Cinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,2	0	—
2 h.	7,6	17	[1,15]
6 h.	4,8	48	1,7
8 h.	3,9	55	1,8
10 h.	3,4	63	1,8
24 h.	1,8	80	1,8

K moyenne = 1,8.

Allocinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,3	0	—
2 h.	8,2	12	[0,72]
6 h.	6,3	32	0,85
8 h.	5,7	39	0,85
10 h.	5,2	44	0,85
24 h.	3,2	66	0,85

K moyenne = 0,85.

Rapport des constantes des éthers isomères = $\frac{1,8}{0,85} = 2,1.$

Hydrocinnamate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	10,0	0	—
1 h.	7,7	23	3,0
3 h.	5,1	49	3,2
6 h.	3,5	65	3,1
9 h.	2,5	75	3,3
12 h.	2,0	80	3,3

K moyenne = 3,2.

Phénylpropiolate de cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	7,7	0	—
0 h. 15'	2,1	73	139
0 h. 30'	1,2	84	141

K moyenne = 140.

Le dernier tableau nous montre que le phénylpropiolate de cyclohexyle se saponifie avec une vitesse très grande dans l'alcool à 96°.

Nous avons répété cete expérience mais à la température de 0°.

ALCOOL 96°. Temp. 0°

Phénylpropiolate de Cyclohexyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,0	0	—
2 h.	6,55	27	2,1
3 h.	5,9	38	2,0
5 h.	4,5	50	2,2
7 h.	4,0	56	2,0
10 h.	3,1	66	2,1

K moyenne = 2,1.

CONCLUSIONS

Les tableaux précédents nous montrent :

1° Qu'en comparant les deux isomères éthyléniques au point de vue vitesse de saponification, l'isomère trans se saponifie deux fois plus vite que le cis. Ce rapport ne change pas lorsqu'on remplace l'alcool absolu par alcool 95°.

2° Si on prend la constante de vitesse de saponification de l'isomère cis comme unité, le cinnamate de cyclohexyle, l'hydrocinnamate de cyclohexyle et le phénylpropionate de cyclohexyle ont des vitesses respectivement 2, 4 et 100 fois plus grandes.

3° Si on remplace l'alcool absolu par l'alcool à 95° les constantes de vitesse de saponification sont approximativement six fois plus grandes.

C. - Éthers benzyliques

Les quantités nécessaires d'éthers-sels pour avoir 150 c/m³ de solution N/40 soit : 0,893 d'éther éthylénique ; 0 gr. 9 d'éther complètement hydrogéné ; 0,885 gr. de phénylpropionate sont dissous dans le solvant choisis. On ajoute 7,5 c/m³ de soude dissoute dans le même solvant, et on complète à 150 c/m³.

Les prélèvements de 20 c/m³ chaque, sont titrés par l'acide sulfurique N/20.

ESSAIS ALCOOL ABSOLU. Temp. 39°

Cinnamate de Benzyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,3	0	—
9 h.	6,9	26	0,41
22 h.	5,1	45	0,40
26 h.	4,7	50	0,41
32 h.	4,2	55	0,41
45 h.	3,4	63	0,41

K moyenne = 0,41.

Allocinnamate de Benzyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,3	0	—
9 h.	7,9	15	0,21
22 h.	6,4	31	0,22
26 h.	6,1	34	0,22
32 h.	5,7	39	0,21
45 h.	4,9	47	0,21

K moyenne = 0,21.

Rapport des constantes des éthers isomères = $\frac{0,41}{0,21} = 1,9$.

Hydrocinnamate de Benzyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,5	0	
2 h.	7,9	17	1,09
4 - 5 h.	6,7	30	0,98
6 h.	6,0	37	1,02
8 h.	5,3	44	1,04
9 h.	5,0	47	1,05

K moyenne = 1,0.

Phénylpropiolate de Benzyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,4	0	—
0 h. 15'	5,8	31	21
0 h. 25'	4,9	42	20
0 h. 40'	4,0	52	20
0 h. 60'	3,1	63	20
0 h. 100'	2,1	75	21

K moyenne = 20.

ESSAIS ALCOOL 96°. Temp. 39°

Cinnamate de Benzyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,0	0	—
1 h. 5	6,9	23	2,3
3 h.	5,6	37	2,2
5 h.	4,55	49	2,2
8 h.	3,4	62	2,3

K moyenne = 2,2.

Allocinnamate de Benzyle

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	9,1	0	—
1 h. 5	7,7	15	1,3
3 h.	6,75	26	1,3
5 h.	5,9	35	1,2
8 h.	4,6	49	1,3

K moyenne = 1,3.

Rapport des constantes $\frac{2,2}{1,3} = 1,7$

Hydrocinnamate de Benzyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	9,3	0	—
2 h.	5,5	41	3,7
3 h.	4,6	52	3,7
5 h.	3,5	62	3,6
8 h.	2,5	73	3,6

K moyenne = 3,65.

Phénylpropiolate de Benzyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	7,3	0	—
0 h. 15'	2,1	71	136
0 h. 30'	1,0	86	172

K moyenne = 154.

Pour le phénylpropiolate de benzyle on voit que la vitesse est très grande lorsqu'on opère dans l'alcool 96°.

La même expérience a été faite en opérant à 0°.

ALCOOL 96°. Temp. 0°

Phénylpropiolate de Benzyle

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	8,0	0	—
1 h.	6,5	18	2,9
5 h.	3,8	52	2,8
7 h.	3,2	60	2,7
10 h.	2,5	69	2,7

K moyenne = 2,75.

CONCLUSIONS

1° La comparaison des vitesses pour les deux cinnamates de benzyle isomères montre que l'isomère trans se saponifie deux fois plus vite que le cis. Ce rapport ne dépend pas de la proportion eau-alcool du solvant.

2° Si on exprime les vitesses par rapport à la plus petite, celle de l'allocinnamate de benzyle, on voit qu'elles sont respectivement deux pour le trans, quatre pour l'éther complètement hydrogéné et 96 pour le phénylpropiolate de benzyle.

Les rapports restent presque les mêmes lorsqu'on opère dans l'alcool absolu ou l'alcool 96° comme solvant.

3° Les constantes de vitesse deviennent approximativement six fois plus grandes lorsqu'on remplace le solvant alcool absolu, par l'alcool à 96°.

RÉCAPITULATION DES MESURES DE SAPONIFICATION

ETHER-SEL	CONSTANTES PHYSIQUES		K = CONSTANCE DE SAPONIFICATION		RAPPORT DES CONSTANTES	
			Alcool absolu		Alcool 96°	
	Ébullition	N _d				
Allocinnamate d'éthyle	133° ss 17 m/m	n _D ²⁰ = 1.5450	0,24	1,5	1	1,0
Cinnamate d'éthyle	149° ss 22 m/m	n _D ²⁰ = 1.5603	0,47	2,8	1,96	1,9
Hydrocinnamate d'éthyle	125° ss 12 m/m	n _D ²⁰ = 1.4960	1,0	6,4	4,17	4
Phénylpropionate d'éthyle	150° ss 10 m/m	n _D ²⁰ = 1.5514	20,0	154	83	102
Allocinnamate de cyclohexyle	180° ss 15 m/m	n _D ²⁰ = 1.5410	0,16	0,85	1	1
Cinnamate de cyclohexyle	189° ss 9 m/m	n _D ²⁰ = 1.5620	0,32	1,8	2	2,1
Hydrocinnamate —	176° ss 10 m/m	n _D ²⁰ = 1.5423	0,73	3,3	4,5	3,9
Phénylpropionate —	190° ss 9 m/m	n _D ²⁰ = 1.5575	17	140	106	170
Allocinnamate de benzyle	P.f. 34° — 35°		0,21	1,3	1,0	1
Cinnamate de benzyle	P.f. 35° — 36°		0,41	2,2	1,9	1,7
Hydrocinnamate de benzyle	E = 190 — 198 ss 12 m/m		1,0	3,7	4,5	3
Phénylpropionate —	P.f. 34° — 35°		20,0	154	90	117

CONCLUSIONS :

Si on considère l'ensemble des résultats que nous avons récapitulés dans le tableau précédent, on constate que dans tous les cas expérimentés les *éthers de l'acide allocinnamique ont les vitesses de réaction les plus petites.*

Cette différence entre les éthers des deux acides isomères reste la même avec les alcools de séries différentes qu'on a expérimentés : série grasse, alcool éthylique ; série aromatique, alcool benzylique ; et série cyclique, cyclohexanol.

Faisant confiance à la théorie de l'empêchement stérique, elle peut nous rendre très bien compte de cette propriété. La différence trouvée provient de ce que la réaction de saponification des éthers de l'acide allocinnamique, est gênée par le radical phényl qui se trouve du même côté que la fonction active. *Il faut donc admettre la forme cis, pour les éthers de l'acide allocinnamique.*

Ces résultats sont donc d'accord avec les travaux de STÖERMER (1) qui, par une autre méthode, a établi la forme cis pour l'acide allocinnamique.

La comparaison des vitesses de saponification pour les éthers-sels : acétyléniques, complètement hydrogénés et éthyléniques, montre des différences assez grandes.

L'éther acétylénique se saponifie très facilement (100 fois plus vite que l'éthylénique cis). Après lui se place le corps saturé (4 fois plus vite que l'éthylénique cis).

Nos expériences nous font observer une différence de vitesse de saponification pour un même éther, suivant que la réaction est faite dans l'alcool absolue ou l'alcool à 96°. Du fait d'avoir

(1) Bull., t. 45, p. 3099.

remplacé l'alcool absolu par l'alcool à 96°, la vitesse s'est trouvée 6 fois plus grande.

Cette variation de vitesse d'après la proportion du mélange eau-alcool employée comme solvant, est de même sens que ce que donnent le benzoate et l'isobutyrate d'éthyle. Pour ces éthers la vitesse est en effet quatre fois plus grande dans l'alcool à 96° et 1.000 fois plus grande dans l'alcool à 20°, que dans l'alcool absolu (1).

Elle est contraire à ce que montrent les éthers du boméol, isopropylcyclohexanol ou propylcyclohexanol. Les phtalates et les succinates de ces alcools augmentent les vitesses de saponification lorsque l'on change l'eau avec l'alcool éthylique-aqueux, comme solvant. Les différences trouvées dans ce cas sont beaucoup plus petites (2).

1) CASHMORE, Mc. COMBIE, SCARBOROUGH. — Chem. Soc., t. 119, p. 970.

(2) VAVON et PEIGNIER. — Bull., t. 39, p. 924.

VAVON et CALLIER. — Bull. t. 41, p. 357.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES ALCOOLS CINNAMIQUES

Etant donné les résultats que nous avons eu pour les acides cinnamiques, nous avons pensé d'entreprendre la même étude sur les alcools.

Dans ce chapitre nous exposons les méthodes qui nous ont servis à la préparation des alcools cinnamiques.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL CINNAMIQUE

Nous avons préparé l'alcool cinnamique par la méthode indiquée par MEERWEIN et SCHMIDT (1) en faisant réagir l'aldéhyde cinnamique sur le chloroéthylate de magnésium.

Mode opératoire. — 2 gr. de magnésium sont mis dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 75 gr. d'alcool absolu contenant 3 gr. d'acide chlorhydrique. Après la fin du dégagement gazeux, on chauffe encore 2 heures au bain-marie jusqu'à ce que tout le magnésium soit dissout, tout en maintenant dans le ballon un courant d'azote pour éviter l'oxydation

(1) Lieb. Ann. 444, p. 237.

de la combinaison magnésienne formée. On ajoute à ce moment 175 c/m³ d'alcool absolu et 100 c/m³ d'aldéhyde cinnamique fraîchement distillé et on chauffe au bain-marie pendant 9 heures. On distille alors l'alcool, on décompose par l'eau avec de la glace et de l'acide sulfurique dilué; ensuite on reprend l'alcool cinnamique à l'éther et on sèche la couche étherée sur du carbonate de potassium après avoir éliminé l'aldéhyde libre par un lavage au bisulfite de soude. En rectifiant sous vide on obtient à 130°-135° sous 8 m/m l'alcool cinnamique qui fond à 31°. Le rendement est de 70 grammes d'alcool cinnamique pur.

Nous avons pensé obtenir l'alcool allocinnamique par l'hydrogénation de l'alcool phénylpropiolique; nous avons donc commencé par préparer celui-ci.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPIOLIQUE

Pour préparer l'alcool phénylpropiolique nous sommes partis de l'éthyl-benzène que nous avons transformé successivement en dibromostyrolène et monobromostyrolène.

Ce dernier par réaction avec de l'amidure de sodium nous a donné le phénylacétylène. Enfin nous obtenons l'alcool phénylpropiolique par action du magnésien du phénylacétylène sur le trioxyméthylène.

ETHYLBENZÈNE

Nous avons préparé l'éthylbenzène par la méthode classique de FRIEDEL et CRAFTS avec une légère modification. Tandis que les auteurs conseillent d'introduire petit à petit le chlorure d'aluminium dans le mélange chauffé de benzène et de bromure d'éthyle, nous mélangeons les trois corps en évitant

ainsi le contact du chlorure d'aluminium avec l'humidité de l'air. :

Les rendements se trouvent ainsi améliorés de beaucoup et peuvent facilement atteindre 80 % (comptés pour le brômure d'éthyle).

Voici comment on opère :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on introduit un mélange formé de :

Chlorure d'aluminium 50 gr. = 25 % du poids de bromure d'éthyle. :

Benzène : 2.000 gr.

Bromure d'éthyle : 200 gr.

Puis on chauffe au bain-marie vers 50°. La réaction se déclanche avec dégagement d'acide bromhydrique et pour la calmer on refroidit le ballon avec de l'eau froide. On recommence à chauffer et on élève la température jusqu'à ébullition du benzène. La réaction est terminée lorsque le dégagement d'acide bromhydrique cesse. A ce moment on laisse refroidir le ballon et on sépare la couche benzénique du chlorure d'aluminium rassemblé au fond. On lave successivement à l'acide chlorhydrique 10 % à l'eau, à la soude 10 % et enfin à l'eau.

La couche benzénique séchée sur du chlorure de calcium est soumise à la distillation avec une longue colonne à spirale. Il passe : le benzène de 78°-80°, les parties intermédiaires de 80°-133°, l'éthylbenzène de 133°-135°. En redistillant les parties intermédiaires ont obtient encore de l'éthyl-benzène.

L'éthyl-benzène à l'ébullition donne avec le brome qu'on laisse tomber goutte à goutte par une ampoule à brome, le dibromostyrolène qui se solidifie après refroidissement du contenu du ballon. Il fond vers 65°, le point de fusion du

dibromostyrolène étant 72°, mais on peut l'employer tel que nous l'avons obtenu après un séchage sur KOH sous vide.

Lorsqu'on fait tomber une solution concentrée de potasse alcoolique sur du dibromostyrolène mis en solution dans de l'alcool à l'ébullition, on a élimination de bromure de potassium et d'eau, entre les deux corps entrés en réaction et il se forme presque quantitativement du monobromostyrolène.

Après un séchage sur chlorure de calcium on rectifie une fois sommairement et le corps obtenu peut être employé pour préparer le phénylacétylène.

PRÉPARATION DU PHÉNYLACÉTYLÈNE

Nous avons préparé le phénylacétylène par la méthode indiquée par BOURGUEL (2).

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on met au sein de 300 c/m³ de pétrole distillant à 180°-220°, 50 gr. d'amidure de sodium en poudre fine. On chauffe au bain d'huile à 160° et on laisse tomber goutte à goutte 100 gr. de monobromostyrolène, en captant l'ammoniac dégagé. Lorsque tout le bromure a été ajouté on continue à chauffer jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac soit presque fini.

On laisse le ballon refroidir et on y introduit de la glace pilée pour détruire l'amidure en excès ; ensuite on acidule avec de l'acide sulfurique dilué pour transformer le sel de sodium en carbure correspondant.

Dans une première distillation sous un vide partiel, on recueille les produits qui passent en tête, et qui rectifiés avec

(1) Thèse de doctorat ès sciences. Paris, 1925, p. 108.

une colonne à spirale fournissent le phénylacétylène entre 141°-142°, à la pression ordinaire.

Les rendements indiqués par l'auteur comme étant de l'ordre de 78 %, n'ont été que de 60 % ; ce fait résulte certainement de la qualité de l'amidure de sodium employé.

PRÉPARATION DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPIOLIQUE

Cet alcool a été préparé avec des rendements de 20 % par MOUREU (1) à partir du dérivé sodé du phénylacétylène, que l'on fait réagir sur le trioxyméthylène. Nous avons remplacé le dérivé sodé par le composé magnésien du phénylacétylène.

Voici comment nous opérons :

On fait réagir 150 grammes de bromure d'éthyle, sur 24 gr. de magnésium en rubans, en chauffant à la fin de la réaction de façon que tout le magnésium se dissolve ; à ce moment par une ampoule à brome et en continuant à chauffer avec une lampe électrique, on laisse tomber goutte à goutte 102 grammes de phényl-acétylène. Le dégagement d'éthane, déclaré tout de suite, continue jusqu'à ce que tout le carbure ait été ajouté. On chauffe encore pendant 4 heures, pour assurer l'attaque totale du carbure.

Au magnésien ainsi préparé, on ajoute par petites portions 30 grammes de trioxyméthylène en poudre bien séchée, le ballon étant secoué continuellement avec la machine de GRIGNARD et chauffé à l'ébullition avec une lampe électrique. Une fois tout le trioxyméthylène ajouté, on continue encore à chauffer pendant 16 heures sans interruption, en agitant continuellement le ballon dans lequel on maintient toujours un courant d'azote sec.

(1) Bull. Soc. Chim., t. 27 (3), p. 364.

La réaction finie on décompose le magnésien avec de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique. La couche étherée est décantée, filtrée, lavée au bicarbonate de soude, séchée sur du carbonate de potassium et distillée. L'alcool phénylpropiolique formé passe à 140° - 141° , sous 17 m/m; le rendement est de 35-40 %.

LA PHÉNYLURÉTHANE DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPIOLIQUE

On obtient facilement cette phényluréthane par chauffage au bain-marie pendant une demi-heure de 1 gr. d'alcool phénylpropiolique et 1 gr. d'isocyanate de phényle. On reprend par éther de pétrole, laisse cristalliser et essore. Par cristallisation dans l'éther de pétrole, on a un produit qui fond à 83° - 84° .

Dosage d'azote

Poids de substance 0,4117.

Pression à 19° 745 m/m

Volume d'azote à 19° 21,5 c/m³

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{13}O_2N$
N %.....	5,83	5,57

L'ALCOOL ALLOCINNAMIQUE

Tout récemment BOURGUEL et YVON (1) affirment avoir obtenu cet alcool par hydrogénation catalytique par le palladium colloïdal. Ils donnent comme preuve le fait que les phényluréthanes des deux isomères sont différents comme point de fusion et que leurs mélanges fondent mal.

(1) C. R. 182, p. 224.

Nous avons entrepris la même hydrogénation et nous donnons ici notre façon d'opérer :

M/10 = 13,2 grammes d'alcool phénylpropiolique sont mis en solution dans 100 c/m³ alcool.

On verse la solution dans une essoreuse contenant le catalyseur préparé comme nous l'avons déjà décrit. On agite à la machine à secouses en laissant fixer 2,5 litres d'hydrogène. On filtre et on distille sous vide en recueillant le liquide qui passe à 127° sous 14 m/m.

Le liquide a les constantes suivantes :

E = 127 sous 14 m/m ; donné 125,5 sous 13 m/m.

$n_D^{16} = 1.5630.$

$d_{18} = 1.0673.$

Il ne se congèle pas lorsqu'il est refroidi à 15°.

LA PHÉNYLURÉTHANE DE L'ALCOOL ALLOCINNAMIQUE

On obtient ce produit par le chauffage de 1 gr. alcool avec 1 gr. isocyanate de phényle. On extrait à l'éther de pétrole et essore.

Par cristallisation dans l'éther de pétrole on obtient le corps fondant à 89°-90°. BOURGUEL indique 89°,5°

Le point de fusion de ce corps est très rapproché de celui de la phényluréthane de l'alcool trans (p. f. = 90°-91°). Un mélange des deux fond cependant mal à 60°-64°.

Dosage d'azote

Poids de substance = 0,4089.

Pression à 18°..... 724,5 m/m

Volume d'azote à 21°..... 21,8 c/m³

	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₁₈ O ₂ N
N %.....	5,88	5,53

L'ALCOOL PHÉNYLPROPYLIQUE

On peut obtenir cet alcool ainsi que l'a montré M. VAVON (1) par hydrogénation catalytique au noir de platine, de l'aldéhyde cinnamique.

Voici un exemple :

M/10 = 13,2 grammes d'aldéhyde cinnamique fraîchement distillés sont mis en solution dans 50 c/m³ acide acétique pur. La solution est hydrogénée avec 2 grammes noir de platine en fixant 5 litres d'hydrogène. L'opération dure 2,5 heures.

En distillant le produit hydrogéné, on recueille l'alcool phénylpropylique passant à 112° sous 12 m/m.

(1) Thèse de doctorat ès sciences. Paris, 1913.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE QUELQUES ETHERS DE CES ALCOOLS LEURS SAPONIFICATIONS

I. - Phtalates acides

Phtalate acide de cinnamyle. — 40 grammes d'alcool sont mis en solution dans 100 c/m³ éther anhydre et la solution est versée peu à peu dans un ballon muni d'un réfrigérant et qui contient 11 grammes d'amidure de sodium en suspension dans 200 c/m³ éther anhydre. Le dégagement d'ammoniac se déclare vite et la solution s'échauffe jusqu'à ébullition. Lorsque tout a été ajouté, pour compléter la réaction, on agite le ballon pendant quelques heures en chauffant avec une lampe électrique à ébullition. On ajoute à ce moment par petites portions 45 gr. d'anhydride phtalique en poudre et bien sec en agitant continuellement et on continue à agiter par la suite.

Enfin on y verse de l'eau froide et on décante la couche aqueuse qui contient le sel de sodium du phtalate ; deux lavages à l'éther éliminent l'alcool resté inattaqué ; un lavage à l'éther de pétrole enlève l'éther dissout dans l'eau. Ensuite on précipite par l'acide sulfurique dilué et on extrait par le chloroforme le

phtalate acide mis en liberté. La solution de phtalate dans le chloroforme est filtrée, le chloroforme est chassé sous vide et le résidu est cristallisé d'abord dans le mélange benzène-éther de pétrole et puis dans alcool aqueux ou acide acétique jusqu'à obtention d'un point de fusion constant.

Point de fusion 83°-84°.

On obtient 20 grammes de phtalate pur.

ANALYSE

P. S. = 0,1470 CO₂ = 0,3887 H₂O = 0,0698

	Trouvé	Calculé C ₁₇ H ₁₄ O ₄
C %.....	72,11	72,31
H %.....	5,31	5,00

PHTALATE ACIDE DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPIOLIQUE

Nous avons obtenu ce phtalate par le dérivé sodé de l'alcool et l'anhydride phtalique ainsi que nous venons de le dire pour l'alcool cinnamique. La méthode de chauffage direct de l'alcool et d'anhydride phtalique nous a donné dans ce cas également de bons résultats. Voici comment on a opéré: 25 grammes d'alcool phénylpropiolique mélangés avec la quantité correspondante d'anhydride phtalique ont été chauffés pendant 40 heures à 110°, à l'abri de l'humidité. On laisse refroidir et on ajoute de l'éther et de la soude à 15 % de façon que tout soit transformé en sel de soude. Après un lavage à l'éther pour éliminer l'alcool inattaqué, on précipite le phtalate avec l'acide sulfurique dilué, on l'extrait au chloroforme et après

avoir décanté, on chasse celui-ci sous vide, on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique ou dans l'alcool dilué à 80 %.

Point de fusion : 103° ; rendement : 35 grammes de phtalate.

ANALYSE

P. S. = 0,1335 CO₂ = 0,3561 H₂O = 0,0546

	Trouvé	Calculé pour C ₁₇ H ₁₄ O ₄
C %.....	72,75	72,83
H %.....	4,57	4,32

HYDROGÉNATION DU PHTALATE ACIDE DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPIOLIQUE

Nous avons entrepris cete hydrogénation afin d'obtenir le phtalate éthylénique cis. Comme à ce moment nous n'avions pas essayé le procédé d'hydrogénation par le palladium colloïdal, nous avons employé comme catalyseur le noir de platine.

Le corps est mis en solution dans de l'alcool et on fixe une molécule d'hydrogène par molécule de phtalate acide.

Enfin on chasse le solvant et on reprend le produit qui reste, par du benzène ; on observe qu'une partie du produit reste non dissoute. Ce corps filtré et séché fond à 198°.

0,282 gr. de corps titré avec de la soude nécessitent 30,5 c/m.³ soude N/10, ce qui correspond à l'acide phtalique. Le mélange de ce corps avec l'acide phtalique ne change pas de point de fusion.

La partie dissoute dans le benzène, additionnée d'éther de pétrole et refroidie, laisse déposer un corps fondant à 82°-83° ce qui correspond au phtalate éthylénique trans.

Enfin en ajoutant encore de l'éther de pétrole on obtient très peu de produit fondant à 70°-75°, que nous n'avons pas dû purifier d'avantage.

Il ressort donc, de ces faits, que l'hydrogénation a conduit surtout au corps éthylénique trans et qu'une partie de celui-ci s'est hydrogénée, en donnant de l'acide phtalique et du carbure.

Cette supposition est confirmée par le fait qu'une hydrogénation de phtalate éthylénique nous a donné, non le corps saturé correspondant, mais de l'acide phtalique.

PHTALATE ACIDE DE L'ALCOOL PHÉNYLPROPYLIQUE

Le dérivé sodé de l'alcool peut être préparé dans ce cas par la réaction de l'alcool sur le sodium, car on n'a pas à craindre une hydrogénation du corps. 34 grammes d'alcool phénylpropylique sont versés par portion dans un ballon qui contient 6 grammes de sodium en rubans dans 200 c/m³ éther anhydre. Lorsque tout l'alcool a été ajouté on laisse pendant deux jours en agitant souvent le ballon et, pour rendre l'attaque plus complète, on chauffe vers la fin à ébullition de l'éther. A ce moment on enlève le sodium resté inattaqué et en agitant le ballon on y verse par fraction 37 grammes d'anhydride phtalique, en ayant soin d'attendre après chaque fraction pour éviter un échauffement trop violent.

On reprend par l'eau et après plusieurs lavages on précipite par l'acide sulfurique dilué et on extrait le phtalate acide avec du chloroforme. On chasse celui-ci sous vide et on cristallise d'abord dans un mélange benzène éther de pétrole puis dans de l'alcool à 80 %.

Le corps fondu à 70°-71°. — Constante donnée par COHEN et MARSCHAL (1) 79°—.

ANALYSE

P. S. = 0,1613 CO² = 0,4235 H₂O = 0,0831

	Trouvé	Calculé pour C ₁₇ H ₁₆ O ⁴
C %.....	71,61	71,8
H %.....	5,76	5,67

Benzoates de ces alcools

BENZOATE DE CINNAMYLE

Pour préparer ce corps nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé de l'alcool.

Le dérivé sodé a été préparé, comme nous l'avons déjà décrit pour le phtalate de cet alcool, par action de l'amidure de sodium. Dans un ballon contenant le dérivé sodé en solution dans l'éther et entouré de glace on laisse tomber par une ampoule à brome la quantité calculée de chlorure de benzoyle, diluée dans son poids d'éther anhydre, en agitant continuellement. Lorsque tout le chlorure a été ajouté on laisse le tout une nuit à la température ordinaire on ajoute de l'eau, on décante la couche éthérée qu'on lave avec une solution alcaline. Enfin on chasse l'éther et on met le résidu dans un mélange d'eau et d'acétone en laissant le tout séjourner quelques jours de façon à détruire tout le chlorure non entré en réaction. Par un lavage alcalin on enlève les acides formés et on distille sous

(1) Soc. 107, p. 899.

pression réduite. On recueille la portion qui passe à 215°-220° sous 12 m/m et on la fait cristalliser en refroidissant dans un mélange réfrigérant glace-sel.

On cristallise enfin dans l'alcool 95 %. Point de fusion : 37°-38°.

P. S. = 0,1185	CO ₂ = 0,3488	H ₂ O = 0,0656
	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₁₄ O ₄
C %.....	80,28	80,63
H %..	6,19	5,92

BENZOATE DE PHÉNYLPROPYLE

Le dérivé sodé de l'alcool est préparé par action directe de l'alcool mis en solution dans de l'éther anhydre sur du sodium en rubans ; cette solution est mise en réaction avec du chlorure de benzoyle ainsi qu'on l'a décrit plus haut.

Le benzoate de phénylpropyle distille à 203°-205° sous 10 m/m $N_d^{16} = 1,5514$. Constante donnée par COHEN et MARSCHAL 218°-220° sous 15 m/m.

ANALYSE

P. S. = 0,1262	CO ₂ = 0,3680	H ₂ O = 0,0766
	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₁₆ O ₄
C %.....	79,53	79,95
H %.....	6,79	6,71

Benzoate de l'alcool phénylpropiolique

Cet éther est préparé par le même procédé que les autres que nous avons décrit, le dérivé sodé de l'alcool étant obtenu par action de l'alcool phénylpropiolique sur l'amidure de sodium.

On recueille à la distillation la partie qui passe à 220°-225° sous 12 m/m et on cristallise dans l'alcool 95 %.

Point de fusion: 28°-29°

ANALYSE

P. S. = 0,1201 CO₂ = 0,3567 H₂O = 0,0575

	Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₁₂ O ₂
C %.....	81,00	81,32
H %.....	5,36	5,12

HYDROGÉNATION DE CE CORPS

Nous avons hydrogéné le benzoate acétylénique par la méthode catalytique au palladium colloïdal. Le corps est mis en solution dans l'alcool et on fixe une molécule d'hydrogène par molécule de benzoate. Le solvant une fois chassé on distille le reste, qui passe à 210° sous 18 m/m. N'ayant pas une quantité plus grande de produit nous n'avons pas pu purifier ce corps d'avantage et nous n'avons donc pas pu avoir le corps éthylénique *cis* suffisamment propre pour effectuer des mesures de vitesse de saponification.

II. - Saponification de ces éthers

Mode opératoire. — M/200 gr. d'éther sont dissous dans le solvant choisis ajoutés de la quantité de soude nécessaire et le tout est complété à 50 c/m³. La solution ainsi obtenue est mise dans une fiole bouchée à l'émerie et maintenue dans un thermostat. A des intervalles convenables on fait des prélèvements qu'on titre avec de l'acide sulfurique N/20. La constante est calculée d'après la formule $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ le temps est compté en heures et la concentration en molécules par litre.

Saponification des phtalates acides

ESSAIS AVEC ALCOOL 80°. Temp. 39°

Phtalate Acide de l'Alcool Cinnamique

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,5	0	—
0,5 h.	5,1	40	15,7
1 h.	3,7	56	15,3
1,5 h.	2,9	66	15,1
2 h.	2,4	72	15

K moyenne = 15,3.

Phthalate Acide de l'Alcool Hydrocinnamique

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	10	0	—
40'	7	30	6,4
1 h.	5,9	41	6,9
100'	4,8	52	6,5
2 h.	4,35	57	6,5

K moyenne = 6,5.

Phthalate de l'Alcool Phénylpropiolique

Durée —	Acide N/20 —	% transformé —	K —
0 h.	8	0	—
1 h.	4,7	41	8,8
1,5 h.	3,9	51	8,8
2 h.	3,4	56	8,5
3 h.	2,6	68	8,7

K moyenne = 8,7.

Ces expériences montrent que le phthalate acétylénique se saponifie moins vite que l'éthylénique correspondant. Il est suivi dans l'ordre des grandeurs décroissantes par le corps acétylénique et le saturé.

Benzoates des alcools

ALCOOL A 96°. Temp. 39°

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,7	0	—
1 h.	5,8	33	5,7
100'	4,75	45	5,7
3 h.	3,5	60	5,7
6 h.	2,2	75	5,6

K. moyenne = 5,7.

Benzoate de l'Alcool Phénylpropiolique

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,6	0	—
1 h.	5,8	32	5,6
140'	4,1	52	5,5
3 h.	3,7	57	5,1
6 h.	2,3	73	5,3

K moyenne = 5,4.

Benzoate de l'Alcool Phénylpropiolique

Durée	Acide N/20	% transformé	K
—	—	—	—
0 h.	8,7	0	—
1 h.	6,3	28	4,4
100'	5,2	40	4,6
140'	4,6	47	4,4
3 h.	4,1	53	4,3
6 h.	2,6	70	4,5

K moyenne = 4,4.

La comparaison des vitesses de saponification des benzoates montre peu de différence entre les éthers comparés. Le benzoate acétylénique se saponifie plus difficilement que ceux des corps : éthylénique et saturé.

CONCLUSION

La comparaison des vitesses de saponification des éthers des alcools montrent que l'éther acétylénique se saponifie moins vite que l'éther éthylénique correspondant. Ce résultat est contraire à ce que nous avons observé pour les acides cinnamiques correspondants.

CHAPITRE V

HYDROGÉNATION DES ACIDES CINNAMIQUES

HYDROGÉNATION DES ACIDES CINNAMIQUES

L'hydrogénation catalytique par le noir de platine est une réaction sensible à l'empêchement stérique. M. VAVON et ses élèves (1) ont établi ce fait sur l'étude : des acides cinnamiques substitués ainsi que de leurs dérivés méthyliques et éthyliques, des heptènes isomères et d'une série de nonanones. Récemment un travail de LEBEDEF, KOBLIANSKY et YABUBCHICK confirme la loi de l'empêchement stérique sur l'hydrogénation des corps éthyléniques (2).

Dans le cas de l'hydrogénation au noir de platine des cétones cycliques substituées, les travaux de M. VAVON et de ses élèves (2) ont conduit, comme le veut la théorie de l'empêchement stérique, à la conclusion qu'il y a formation d'un mélange à parties inégales des deux isomères, le plus abondant étant l'isomère *cis*.

De tous ces faits on peut donc déduire que l'empêchement stérique joue un rôle capital dans l'hydrogénation catalytique

(1) C. R. 1923, t. 176, p. 989, t. 177, p. 401 et p. 453.

(2) Chem. Soc. 1925, t. 127, p. 417.

(2) Bull. 1926, t. 39, p. 666.

ACIDE TRANS		ACIDE CIS	
Cm ³ H	= t'	0 — 50	= 1,5'
0 — 50	= 4'	50 — 100	= 1,5'
50 — 100	= 4	100 — 150	= 2'
100 — 150	= 4'	150 — 200	= 2'
150 — 200	= 4'	200 — 250	= 2'
200 — 250	= 5'	250 — 300	= 2'
250 — 300	= 5'	300 — 350	= 2'
300 — 350	= 6'	350 — 400	= 2'
350 — 400	= 6'	400 — 450	= 2'
400 — 450	= 7'	450 — 500	= 3'
450 — 500	= 8'		

Les vitesses sont donc plus petites pour l'acide trans et c'est l'acide cis qui s'hydrogène le plus vite.

B) MESURES EN PRÉSENCE D'UN CORPS DE COMPARAISON

Dans les mesures directes, le volume d'hydrogène absorbé ne correspond pas toujours à la vitesse vraie qui exprimerait l'affinité du corps pour l'hydrogène. En effet d'après M. VAVON (1) il y a trois phases à considérer dans le mécanisme de la catalyse par le noir de platine :

A) L'hydrogène se dissout arrive au platine qui s'empare de lui ; le corps se diffuse dans le solvant et touche le catalyseur. Ces phénomènes qui dépendent de la nature du catalyseur, du solvant, pression et agitation, donnent une vitesse V_1 .

B) Le corps mis en œuvre s'hydrogène avec une vitesse V_2 variable avec le corps et la concentration.

C) Le nouveau corps formé quitte la surface du catalyseur et se répand dans la masse du solvant avec une vitesse V_3 .

(1) C. R. 173, p. 360.

La vitesse mesurée est donc une résultante des trois vitesses partielles.

Etant donné la complexité des facteurs dans le mécanisme d'hydrogénation par le noir de platine, il était nécessaire de contrôler par une autre méthode, les mesures directes que nous avons faites. Nous nous sommes servis des mesures faites en présence d'un corps de comparaison.

On a hydrogéné chacun des acides cinnamiques mélangé avec un corps de comparaison. Si l'on peut connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène absorbé par le corps témoin, on peut déduire le mode de partage de l'hydrogène d'après la proportion des corps mélangés. Le corps qui se prête bien à ce genre de mesures (1) c'est le pinène, corps actif dont l'hydrogénation peut être suivie par des lectures au polarimètre; l'hydrure formé a en effet un pouvoir rotatoire de même signe et environ moitié, de l'*a* pinène. Les différences de rotation observés, sont proportionnelles au volume d'hydrogène absorbé.

Mode opératoire. — Lorsqu'au cours de l'hydrogénation on veut faire un prélèvement, on arrête l'agitation, on détache le flacon contenant la solution à hydrogéner, et on établit un équilibre de pression dans l'appareil. On l'obtient en maintenant au même niveau le liquide dans l'essoreuse et dans le flacon d'hydrogène. Par le tube central de la fiole, qu'on fait plonger dans le liquide, on introduit une pipette, on prélève la quantité voulue; celle-ci est conservée dans un flacon bouché à l'émeri jusqu'à ce que le platine qui était en suspension se dépose. A ce moment nous avons fait la lecture de la rotation au polarimètre pour la raie jaune du mercure.

(1) VAVON et HUSSON, — C. R. 176, p. 789.

Expériences. — Nous avons pris un mélange d'une molécule d'acide avec deux molécule de pinène. Sur celui-ci nous fixons trois molécules d'hydrogène, la molécule d'hydrogène correspondant à 24,5 litres. Les lectures au polarimètre montrant le pinène hydrogéné, on déduit à chaque prélèvement la quantité d'hydrogène absorbé par ce corps. En attribuant le reste d'hydrogène à l'acide mis en mélange, on calcule facilement la proportion d'acide hydrogéné.

3,26 gr. d'acide cinnamique sont dissous dans de l'acétate d'éthyle, après addition de 6 gr. d'a pinène, le volume est porté soigneusement à 60 c/m³. Les hydrogénations sont faites avec 1,5 grammes de noir de platine, de même échantillon, les prélèvements de 10 c/m³ et les lectures dans un tube de 10 c/m longueur.

ACIDE TRANS

H. fixé	Rotation raie jaune = 578	Corps hydrogéné	
		Pinène en centième de mol.	Acide en centièmes de mol.
0	5°24'	0	0
300	5°12'	12	40
600	4°50'	34	71
900	4°24'	60	98
1.200	3°30'	114	100
1.620	2°6'	200	

ACIDE CIS

0	5°24'	0	0
300	5°20'	4	51
600	4°58'	26	85
900	4°22'	62	100
1.200	3°24'	120	—
1.620	2°6'	200	—

CONCLUSIONS

Les mesures des vitesses d'hydrogénation pour les deux acides cinnamiques isomères, contrôlés par la méthode d'un corps de comparaison, nous autorisent à affirmer que c'est l'acide cis qui s'hydrogène le plus facilement.

REMARQUE

M. VAVON (1) hydrogénant un mélange d'acide cinnamique et pinène avait trouvé un accroissement de vitesse d'hydrogénation au cours de l'opération. Nous avons refait ces expériences et comme l'auteur le signale nous trouvons que le rôle du solvant est capital et que le phénomène est le plus net en employant l'acétate d'éthyle.

En répétant les mêmes expériences pour l'acide allocinnamique, le phénomène de l'accroissement de vitesse apparaît encore plus tôt que pour l'acide trans.

Voici deux expériences faites avec l'acide trans: 2,175 gr. d'acide cinnamique sont dissous dans de l'acétate d'éthyle puis additionnés de 4 gr. pinène (1 mol. acide pour 2 mol. pinène), le volume étant porté à 50 c/m³ avec de l'acétate d'éthyle. Les quantités de platine étaient de 1,2 gr. pour la première expérience et 1,5 du même échantillon pour la seconde.

Cm³ = TEMPS EN MINUTES

		1 ^{re} exp.	2 ^e exp.			1 ^{re} exp.	2 ^e exp.
		—	—			—	—
0	— 100 =	3	2	600	— 700 =	4,5	3
100	— 200 =	3,5	3	700	— 800 =	5	3
200	— 300 =	3,5	3	800	— 900 =	4	2
300	— 400 =	4	3	900	— 1000 =	2	1
400	— 500 =	4	3	1000	— 1100 =	2	1
500	— 600 =	4	3				

(1) C. R. 173, p. 360.

Voici une expérience faite sur une solution de la même concentration avec l'acide allocinnamique la quantité de platine étant de 3 décigrammes, de façon à rendre le phénomène plus visible.

0 — 100 = 12	600 — 700 = 12
100 — 200 = 14	700 — 800 = 12
200 — 300 = 16	800 — 900 = 14
300 — 400 = 18	900 — 1.000 = 18
400 — 500 = 20	1.000 — 1.100 = 20
500 — 600 = 12	

L'accroissement de vitesse paraît, après absorption des premiers 500 c/m³ d'hydrogène dans le cas de l'acide allocinnamique et après les 800 c/m³ pour l'acide cinnamique trans. On voit encore que dans le couple pinène-acides cinnamiques les vitesses grandissent dès que les acides ont été hydrogénés, ce qui résulte des mesures de partage exposées antérieurement.

INTERPRÉTATION

Pour expliquer les faits que nous venons de voir M. VAVON (*loc. cit.*) admet l'hypothèse suivante:

Le partage de l'hydrogène entre deux corps C et C' mis en présence ne dépend que de la deuxième phase admise dans le mécanisme de la catalyse.

Dans le cas du mélange acide cinnamique et pinène, l'acide cinnamique s'hydrogène le premier, mais le corps formé (l'acide hydrocinnamique) se diffuse lentement au sein du solvant.

De ce fait le grain du catalyseur reste entouré d'une couche d'acide hydrocinnamique qui empêche en partie l'arrivée de l'hydrogène jusqu'à lui. La vitesse d'hydrogénation diminue

ainsi jusqu'à ce que tout l'acide a été hydrogéné. A ce moment le corps formé par l'hydrogénation du pinène, le pinane, se diffusant vite, le milieu autour du catalyseur est plus favorable et la vitesse globale croît.

Le phénomène de coupure de vitesse apparaît encore plus tôt dans le cas de l'acide allocinnamique ; ceci montre encore une fois que l'acide cis s'hydrogène plus facilement que son isomère trans.

CONCLUSIONS

Ce travail renferme :

1° Une étude de l'hydrogénation catalytique par le palladium colloïdal et par le noir de platine de l'acide phénylpropiolique.

2° Une étude de l'éthérification des acides cinnamiques et o-isobutylcoumariques isomères, et des acides hydrocinnamique et phénylpropiolique.

3° La préparation de quelques éthers-sels des acides cinnamiques isomères ; l'éther cis étant préparé par l'hydrogénation catalytique au palladium colloïdal.

4° Une comparaison des vitesses de saponification des éthers éthyliques, cyclohexiques et benzyliques des acides cinnamique cis et trans et des acides saturé et acétylénique, correspondants.

5° La préparation des éthers : phtalates acides et benzoates des alcools : cinnamique, phénylpropylique et phénylpropiolique ; l'étude de leurs saponification.

6° Une étude de l'hydrogénation catalytique au noir de platine des acides cinnamique et allocinnamique.

Les conclusions sont les suivantes : dans tous les cas où une comparaison des vitesses a été possible nous avons montré que l'isomère cis s'éthérifie et se saponifie plus difficilement que son isomère trans. Ce sont des résultats que faisaient prévoir la théorie de l'empêchement stérique.



TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE I

I. — Acide cinnamique	17
Acide phénylpropiolique	17
Hydrogénation catalytique de l'acide phénylpropiolique....	19
Acide hydrocinnamique	26
Acides oxibutylcoumariques isomères.....	27
II. — Ethérisation des acides.....	29

CHAPITRE II

I. — Préparations des éthers-sels.	
Ethers éthyliques	35
Ethers cyclohexyliques	38
Ethers benzyliques	43
II. — Saponification des éthers-sels.....	46
A) Ethers éthyliques	47
B) Ethers cyclohexyliques	52
C) Ethers benzyliques	57
Tableau récapitulatif-conclusions	63

CHAPITRE III

I. — Alcool cinnamique	67
Ethylbenzène	68
Phénylacétylène	70
Alcool phénylpropiolique	71
Alcool allocinnamique	72
Alcool phénylpropylique	74

CHAPITRE IV

I. — Phtalates acides des alcools.....	76
Benzoates des alcools.....	79
II. — Saponifications des éthers.....	82

CHAPITRE V

Hydrogénations des acides cinnamiques. Mesures directs.....	88
Mesures avec un corps de comparaison.....	89
Remarque	92
Conclusions	95

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LES ISOTOPES

Vu :

Nancy, le 3 Juillet 1927.

Le doyen de la Faculté des Sciences,

PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 5 Juillet 1927.

Le recteur de l'Université de Nancy,

Ch. ADAM.

Membre de l'Institut.

